

**Ein Modellsystem für Drug Release:**  
**Schaltbar funktionalisiertes Silica**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Christian Stoltenberg

Kiel 2014

Erster Gutacher: Professor Dr. Wolfgang Bensch

Zweiter Gutachter: Professor Dr. Norbert Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.2014

Zum Druck genehmigt: 16.06.2014

gez. Professor Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hierdurch erkläre ich an Eides statt, dass diese Abhandlung abgesehen von der Beratung durch den Betreuer nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit wurde weder ganz noch zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Teile der Arbeit wurden in der Fachzeitschrift „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie“ veröffentlicht.

Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.





## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ausgehend vom mesoporösen Silica-Material SBA-15 ein Material hergestellt, das schaltbare Eigenschaften aufweist.

Eine zweistufige Synthese zur kovalenten Verankerung von isomerisierbaren Azobenzolmolekülen in den Mesoporen von SBA-15 konnte erfolgreich entwickelt werden. Die Funktionalisierungsdichte kann mit diesem synthetischen Vorgehen kontrolliert werden und daher auch die Eigenschaften des resultierenden Materials Azo-SBA-15. Die zeitliche Stabilität von geschaltetem *cis*-Azo-SBA-15 ist ausschließlich von der Funktionalisierungsdichte abhängig. In weiterführenden Versuchen wurden Wechselwirkungen mit Tetraalkylammoniumsalzen und verschiedenen Farbstoffen wie Rhodamin B, Patentblau V und Bromphenolblau untersucht.

Bei diesen Experimenten konnte festgestellt werden, dass Azo-SBA-15 sehr gut Patentblau V aufnimmt. Nach Isomerisierung durch Belichtung wurde etwas weniger von dem Farbstoff aufgenommen. Diese Befunde stimmen mit denen überein, welche mit dem Farbstoff Rhodamin B gefunden wurden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Wechselwirkungen der *cis*-Form mit diesen beiden Farbstoffen geringer als die der *trans*-Form sind.

Bei Untersuchungen zum Trennverhalten wurden u. a. Mischungen von Patentblau V mit Bromphenolblau eingesetzt. Dabei hat sich herausgestellt, dass Bromphenolblau durch Azo-SBA-15 ebenfalls aufgenommen wird, wenn auch etwas weniger als Patentblau V. Nach Belichtung des Azo-SBA-15 wurde mehr Patentblau V als ohne Belichtung aufgenommen, wobei für Bromphenolblau keine Unterschiede beobachtet wurden. Eine Erhöhung der Funktionalisierungsdichte führt zu einer Umkehr dieses Effekts, nach Belichtung des Materials wird weniger Patentblau V aufgenommen.

Das entwickelte schaltbare Azo-SBA-15 lässt durch die variabel einstellbare Funktionalisierungsdichte und die von der Isomerisierung abhängigen Wechselwirkungen mit Farbstoffen wie Patentblau V ein großes Potential erkennen. Durch die Änderung der Funktionalisierungsdichte kann der Einfluss auf aufgenommene Farbstoffe im Zusammenhang mit der vorliegenden isomeren Form umgekehrt werden. Dies ist ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf mögliche Anwendungen im Bereich des Drug Release.



## Abstract

This thesis focuses on the successful functionalisation of mesoporous silica SBA-15 with switchable azobenzene molecules.

In a two-step synthesis the azobenzene molecules were anchored covalently inside the mesopores. This synthetic approach allows the control of the density of functionalisation and hence the control of the properties of resulting material Azo-SBA-15. The duration of the stability of switched *cis*-Azo-SBA-15 only depends on the density of functionalisation. Regarding interactions of the switchable material, experiments with quaternary ammonium salts and dyes like rhodamine B, patent blue V, fuchsin and bromophenol blue were carried out.

These experiments proved a very good uptake of patent blue V by Azo-SBA-15. By switching to *cis*-Azo-SBA-15, less patent blue V was incorporated. Rhodamine B showed the same behaviour. Therefore, both dyes interact less with *cis*-Azo-SBA-15 than with *trans*-Azo-SBA-15.

Separating dyes was demonstrated by using mixtures of patent blue V and bromophenol blue. The results showed that bromophenol blue is incorporated a little less than patent blue V by Azo-SBA-15. Switching to *cis*-Azo-SBA-15 led to more uptake of patent blue V, whereas the uptake of bromophenol blue remained unchanged. Raising the density of functionalisation altered this effect into the opposite, i. e. less patent blue V was incorporated after switching the material.

The newly developed Azo-SBA-15 shows a high potential by an adjustable density of functionalisation and switchable interactions with dyes like patent blue V. By changing the density of functionalisation, the effect on incorporated dyes can be inverted regarding the both switching states. This issue is tremendous in regard to possible applications in the field of drug release.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Motivation</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1 Poröse Materialien</b>	<b>1</b>
<b>1.1.2 Silica-Materialien</b>	<b>3</b>
<b>1.1.3 SBA-15: Ein mesoporöses Silica-Material</b>	<b>4</b>
<b>1.1.4 Funktionalisierung von mesoporösen Silica-Materialien</b>	<b>5</b>
<b>1.1.5 Drug Release</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Zielsetzung</b>	<b>9</b>
<b>2 Allgemeiner Teil</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Poröse Materialien</b>	<b>11</b>
<b>2.1.1 Einteilung poröser Materialien</b>	<b>11</b>
<b>2.1.2 Poröse Silica-Materialien</b>	<b>12</b>
<b>2.1.3 Methoden zur organischen Funktionalisierung von Silica-Materialien</b>	<b>14</b>
<b>2.1.4 Funktionalisierung von Silica-Materialien und Drug Release</b>	<b>17</b>
<b>2.2 SBA-15: Eigenschaften und Bildungsmechanismus</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Auswertung von Sorptionsuntersuchungen</b>	<b>24</b>
<b>2.4 Eigenschaften von Azobenzol-Verbindungen</b>	<b>27</b>
<b>2.5 Eigenschaften von Tetraalkylammoniumsalzen</b>	<b>29</b>
<b>2.6 Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe</b>	<b>31</b>
<b>3 Synthesen</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Analytische Methoden</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Synthese von SBA-15</b>	<b>38</b>
<b>3.3 Synthese von 4-Phenylazobenzoylchlorid</b>	<b>39</b>
<b>3.4 Azobenzol-Funktionalisierung von SBA-15</b>	<b>40</b>

<b>4 Ergebnisse .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 Azo-SBA-15.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.1 Synthesen von Azo-SBA-15.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2 Charakterisierung von Azo-SBA-15 mit UV/Vis-Spektroskopie.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2 Tetraalkylammoniumsalze in Azo-SBA-15-Materialien .....</b>	<b>55</b>
<b>4.3 Experimente mit Farbstoffen.....</b>	<b>61</b>
<b>4.3.1 Wechselwirkung von Rhodamin B mit SBA-15 und Azo-SBA-15 .....</b>	<b>61</b>
<b>4.3.2 Patentblau V und Azo-SBA-15 .....</b>	<b>71</b>
<b>4.3.3 Trennung von Rhodamin B und Patentblau V durch SBA-15.....</b>	<b>78</b>
<b>4.3.4 Trennung von Farbstoffen durch Azo-SBA-15 in Säulenexperimenten .....</b>	<b>81</b>
<b>5 Zusammenfassung und Fazit .....</b>	<b>102</b>
<b>6 Anhang .....</b>	<b>105</b>
<b>7 Publikationen .....</b>	<b>121</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

### 1.1.1 Poröse Materialien

Poröse Materialien wurden schon in der Antike genutzt. Aus ägyptischen Papyri ist die Verwendung von Holzkohle im medizinischen Bereich bekannt<sup>[1]</sup>. Auch heute wird z. B. bei der oralen Aufnahme von toxischen Stoffen Aktivkohle als Adsorptionsmittel zur Behandlung eingesetzt. Hierbei wird die große spezifische Oberfläche der Aktivkohle ausgenutzt, die es ermöglicht, Stoffe in signifikanter Menge zu adsorbieren und dadurch schneller auszuscheiden. In der langen Geschichte der Nutzung von poröser Kohle<sup>[2]</sup> tauchen neben medizinischen z. B. auch technische Anwendungen bei der Zuckerraffination, als (Atem-)Luftfilter und als Filter zur Bereitung von Trinkwasser auf. Bei allen Verfahren geht es um das Abtrennen von unerwünschten Stoffen. Von Holz- und Knochenkohle ausgehend wurden immer anspruchsvollere Verfahren entwickelt, um Aktivkohle mit immer größeren spezifischen Oberflächen zu erhalten. Dadurch wurde die Effektivität der Adsorption ständig verbessert. In der Katalyse wurde ebenfalls Aktivkohle als Trägermaterial für Katalysatoren verwendet. Die neuesten Entdeckungen im Bereich poröser kohlenstoffbasierter Materialien sind die Fullerene (sphärische, hochsymmetrische Moleküle, z. B. C<sub>60</sub>) und die „carbon nanotubes“ (diese können als aufgerollte Graphitschichten angesehen werden), die Gegenstand intensiver Forschung sind.

Eine lange Geschichte der Verwendung haben auch die Tonminerale<sup>[3]</sup>. Für die Herstellung von Keramik und Kacheln werden diese porösen Schichtsilikate schon lange genutzt. Die natürlich vorkommenden und synthetisch hergestellten Tonminerale haben zahlreiche Anwendungen gefunden. Neben der Porosität weisen die Tonminerale ein beachtliches Kationenaustauschvermögen auf. Dispersionen von Tonmineralen haben interessante kolloidchemische Eigenschaften, was die Möglichkeiten der Anwendung noch vermehrt. Natürlich vorkommender Bentonit, eine Mischung aus verschiedenen Tonmineralen (hauptsächlich Montmorillonit) wird z. B. in der Papierindustrie zur Abwasserbehandlung, in der Schwefel- und Erdölraffination, als Träger für Katalysatoren, zur Filtrierung von Bier oder als Katzenstreu verwendet. Aus dem synthetisch hergestellten Tonmineral Kanemit konnte nach Interkalation

von *n*-Alkylammoniumsalzen das erste Silica-Material mit regelmäßig angeordneten, vergrößerten (mesoporösen) Poren hergestellt werden<sup>[4]</sup>. Diese Materialien und deren Synthese werden im nächsten Kapitel ausführlich vorgestellt.

Weitere interessante und vielfach verwendete poröse Materialien stellen die Zeolithe dar. Diese mikroporösen Verbindungen sind kristalline Alumosilikate mit einer Gerüststruktur, die Alkaliionen, Erdalkaliionen oder organische Kationen sowie Wasser enthalten<sup>[5]</sup>. Die  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraeder sind zu sog. *secondary building units* (SBUs) verknüpft, die wiederum verschiedene Polyeder (Käfige) bilden, die einen Hohlraum umschließen. Das enthaltene Wasser kann durch Erhitzen entfernt werden und der Zeolith dann z. B. zur Trocknung von Lösungsmitteln oder Gasen verwendet werden. Wegen der hohen Ionenaustauschfähigkeit werden synthetisch hergestellte Zeolithe zur Wasserenthärtung in Waschmitteln in großem Maßstab eingesetzt (Entfernung von Calciumionen). Sehr bedeutend ist außerdem der Einsatz in der Katalyse bei der Erdölverarbeitung (katalytisches Cracken).

Eine neuere Klasse von porösen Verbindungen ist die der metall-organischen Gerüstverbindungen, *metal-organic frameworks* (MOFs)<sup>[6]</sup>. Metallkationen oder -cluster bilden mit organischen, verbrückenden Liganden ein dreidimensionales Netzwerk, das mikroporöse Hohlräume aufweist. Der Vielfalt der möglichen Kombinationen von Metallkationen und organischen Liganden scheinen keine Grenzen gesetzt zu sein, allerdings sind die resultierenden Koordinationspolymere nur in wenigen Fällen dauerhaft porös. Charakteristisch für die MOFs ist ihre große spezifische Oberfläche. MOF-5, eine Verbindung aus  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Clustern und Terephthalatanionen, kann z. B. zur Erhöhung der Speicherkapazität von Druckgasflaschen angewandt werden. Durch die Aufnahme des Gases durch das Material wird bereits bei normalen Umgebungstemperaturen der Druck in der Gasflasche verringert, so dass bei gleichem Druck mehr Gas gespeichert werden kann.

Neben den genannten, wichtigsten Typen von porösen Materialien gibt es noch viele weitere, die häufig Modifikationen oder andersartige Weiterentwicklungen sind. Fast alle porösen Materialien wurden und werden im Hinblick auf ihre große spezifische Oberfläche entwickelt, um dann für eine bestimmte Anwendung genutzt zu werden. Zu den aktuellen Forschungsgebieten zählen u. a. die Entwicklung von porösen Materialien zur sicheren Lagerung von großen Mengen des Energieträgers Wasserstoffgas und die Kontrolle über die Abgabe von medizinischen Wirkstoffen



(*drug release*) aus porösen Materialien zur verbesserten Therapie von Krankheiten. An diesen zuletzt genannten Punkt knüpft diese Arbeit an.

### 1.1.2 Silica-Materialien

Aus porösem Siliciumdioxid bestehende Materialien werden auch als Silica-Materialien bezeichnet (Siliciumdioxid: *silica* (*engl.*)). Häufig findet man in der Verpackung von neuen Elektrogeräten kleine Beutel mit einem Trockenmittel zur Aufnahme von Wasser. Diese Beutel sind meist mit Silica-Gel befüllt. Das in einem Sol-Gel-Prozess hergestellte Silica-Gel ist ein amorphes, poröses Siliciumdioxid, das eine große spezifische Oberfläche aufweist und durch die Hydroxylgruppen an der Oberfläche stark hygroskopisch ist<sup>[2]</sup>. Schon bei diesem relativ leicht herzustellenden Material mussten große Anstrengungen unternommen werden, um die Eigenschaften zu verbessern, d. h. die spezifische Oberfläche zu vergrößern. Bei der Trocknung nach Herstellung des Materials schrumpft dieses meist, was zu einer geringeren Porosität führt. Das Gel wird dann als Xerogel bezeichnet. Wird die Schrumpfung vermieden und die ursprüngliche Porosität bleibt erhalten, bezeichnet man das Material als ein Aerogel. Durch die intensive Forschung konnten Silica-Aerogele mit einer Porosität von 99,9 % und einer Dichte von nur  $0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  hergestellt werden. Die Poren haben allerdings immer unterschiedliche Größen und sind bei Silica-Gel nicht regelmäßig angeordnet. Außer zur Adsorption (s. o.) wird Silica-Gel in der Katalyse und in verschiedenen Chromatographieverfahren verwendet.

Schließlich wurde im Jahre 1990 das erste Silica-Material mit einem geordnetem Porensystem entdeckt: in das Schichtsilikat Kanemit ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ) wurden Alkyltrimethylammoniumsalze interkaliert, was zu einem Aufquellen und einer Umstrukturierung führte<sup>[4]</sup>. Das resultierende Material mit regelmäßig angeordneten Poren hat eine größere spezifische Oberfläche als Silica-Gel, nämlich etwa  $900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  bei einer schmalen Porendurchmesser-Verteilung von etwa 2 nm bis 4 nm. Zwei Jahre später, im Jahre 1992, wurde über noch besser geordnete poröse Silica-Materialien berichtet. Alkyltrimethylammoniumsalze bilden in wässriger Lösung bei einer kritischen Konzentration Micellen, die als strukturdirigierende Agentien bei der Kondensation von Kieselsäure unter hydrothermalen Bedingungen wirken. So konnte MCM-41 (*Mobil catalytic material, number 41*) hergestellt werden, ein Silica-Material

mit regelmäßig angeordneten zylindrischen Poren<sup>[7, 8]</sup>. Durch Variation der Synthesebedingungen und der Alkyltrimethylammoniumsalze konnten mehrere ähnliche Verbindungen hergestellt werden, die als M41S-Gruppe bezeichnet werden. Bei diesen Versuchen ist es zum ersten Mal gelungen, Silica-Materialien mit regelmäßigen Porensystemen zu synthetisieren, wobei auf den Porendurchmesser und die Anordnung der Poren synthetisch Einfluss genommen werden konnte. Durch die Verwendung unterschiedlicher Tenside konnte eine Vielzahl von porösen Silica-Materialien synthetisiert werden<sup>[9]</sup>. Daneben wurden Materialien entwickelt, bei denen einige Siliciumatome gegen andere ausgetauscht wurden (Dotierung) oder das ganze Porensystem analog aus einem anderen Oxid aufgebaut ist. Einige der Silica-Materialien wurden wiederum als Template für Nanopartikel oder Nanodrähte genutzt, z. B. für poröse Materialien auf Kohlenstoffbasis<sup>[10]</sup>.

Außerhalb der Forschung haben die beschriebenen Silica-Materialien noch keine Anwendung gefunden, da diese dort mit einfacher und günstiger herzustellenden Silica-Gelen und Zeolithen konkurrieren müssen. In der Forschung sind die Gebiete Adsorption, Trennung und Katalyse von Interesse, die Gebiete, in denen neben anderen Aspekten eine größere spezifische Oberfläche (in Bezug auf Silica-Gele und Zeolithe) eine Verbesserung der Eigenschaften erwarten lässt<sup>[9]</sup>.

### 1.1.3 SBA-15: Ein mesoporöses Silica-Material

Durch intensive Forschung wurden mehrere Silica-Materialien entdeckt, die mit Hilfe von nichtionischen Tensiden hergestellt werden. Nach dem Entdeckungsort werden diese mit der Abkürzung SBA für **Santa Barbara, California, USA** bezeichnet<sup>[11, 12]</sup>. Das bekannteste dieser Materialien ist SBA-15 (*Santa Barbara, number 15*), zur Forschung an und mit diesem Silica-Material sind bereits über 8.000 Veröffentlichungen erschienen (SciFinder, 1998-2013). SBA-15 ist dem MCM-41 sehr ähnlich: beide weisen hexagonal angeordnete Zylinderporen mit amorphen Porenwänden auf, welche beim SBA-15 allerdings dicker sind. Als strukturdirektierendes Agens für die Generierung der Porenstruktur wird das Triblockcopolymer Pluronic P123 verwendet, das am Ende der Synthese durch Extraktion oder thermische Behandlung (Ausbrennen) entfernt werden kann. Bei der hydrothermalen Synthese kann der Porendurchmesser von 5 nm bis 30 nm durch Erhöhung der Temperatur und durch die Zugabe von Me-

sitylen als Schwellungsagens für das Triblockcopolymer variiert werden. Der verbleibende Feststoff hat eine spezifische Oberfläche von bis zu  $1.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . An den Porenwänden befinden sich Hydroxylgruppen von nicht kondensierten Silica-Vorstufen. Diese funktionellen Gruppen können für chemische Reaktionen genutzt werden, wodurch eine Modifizierung des Silica-Materials erreicht werden kann.

Die große spezifische Oberfläche, die relativ ausgeprägte chemische und thermische Stabilität des Materials und die Möglichkeit der Modifizierung und Funktionalisierung begründen das Interesse an SBA-15 als Material für Anwendungen in den verschiedensten Bereichen: von der Katalyse über die Chromatographie bis hin zur Anwendung in der Medizin.

#### **1.1.4 Funktionalisierung von mesoporösen Silica-Materialien**

Die einfachste Form der Funktionalisierung von mesoporösen Silica-Materialien ist die Einlagerung von Molekülen oder Partikeln, auch Imprägnierung der (inneren) Oberfläche genannt. So kann z. B. durch die Einlagerung von biologisch aktiven Verbindungen oder von Zellen das resultierende Material aufgrund der großen spezifischen Oberfläche in der Biokatalyse eingesetzt werden<sup>[13]</sup>. Die Verwendung als Träger für katalytisch aktive Materialien wird in viele verschiedene Richtungen untersucht, z. B. für die Erdöl-Entschwefelungskatalyse<sup>[14]</sup>. Dazu werden die katalytisch aktiven Partikel in den Poren fein verteilt, was durch die große spezifische Oberfläche des Trägermaterials ermöglicht wird.

Daneben gibt es auch die Möglichkeit, bei der Synthese des Silica-Materials Metallationen in das Silica einzubauen, die dann z. B. Reaktionen organischer Moleküle katalysieren können.

Die in allen Silica-Materialien vorhandenen Hydroxylgruppen können auch zur kovalenten Funktionalisierung genutzt werden, so dass dadurch ebenfalls katalytisch aktive Materialien zugänglich sind<sup>[15]</sup>. Hier ist die Verteilung der katalytisch aktiven Zentren oft besser als ohne Trägermaterial. Außerdem ist die Handhabung eines Katalysators auf einem Trägermaterial einfacher, z. B. kann so der feste Katalysator einfacher von der flüssigen Reaktionsmischung getrennt werden.

Durch die Funktionalisierung<sup>[16]</sup> ändern sich die Eigenschaften der Oberfläche, z. B. die Polarität, so dass eine Anwendung in der Adsorption denkbar ist, beispielsweise

für die Immobilisierung von Schwermetallkationen. Für einige biologisch aktive Moleküle wurde funktionalisiertes Silica als Sensorsystem genutzt.

Funktionalisierte Silica-Materialien werden auch im Hinblick auf andere Anwendungen untersucht, z. B. mit Fluoreszenzfarbstoff funktionalisiertes Silica als Lasermedium<sup>[17]</sup>. Ein weiteres Forschungsgebiet stellt der Aufbau von porösen Systemen dar, bei denen die Abgabe von zuvor aufgenommenen Stoffen gesteuert werden kann. Als Einsatzgebiet wird die kontrollierte Abgabe von medizinischen Wirkstoffen im menschlichen Körper vorgeschlagen (*engl. drug release*). Eine genauere Beschreibung folgt im nächsten Abschnitt.

### 1.1.5 Drug Release

Mesoporöse Silica-Materialien wurden erstmals 2001 für eine Anwendung im medizinischen Bereich vorgeschlagen<sup>[18]</sup>. Die Silica-Materialien sollen als Wirkstoffträger und als Systeme für die kontrollierte Freisetzung von medizinischen Wirkstoffen (*engl. drugs*) eingesetzt werden<sup>[19]</sup>. Bei den etablierten Verabreichungsformen von Medikamenten fällt die Konzentration nach der Einnahme meist schnell ab und steigt erst nach der Einnahme der nächsten Dosis wieder auf ein wirksames Maß an. Durch beliebig häufige Wiederholung der Einnahme einer Dosis ergibt sich mit der Zeit für die Konzentration des Wirkstoffes im Körper eine Sägezahnkurve. Für die erfolgreiche Therapie von Krankheiten ist es aber oftmals besser, eine wirksame Konzentration des Wirkstoffs permanent aufrecht zu erhalten. Um dies zu erreichen, sollen Wirkstoffe in das Silica-Material eingelagert werden und dann langsam im Körper freigesetzt werden. Durch die homogene Beschaffenheit der Poren kann sowohl die Beladung als auch die Abgabe des Wirkstoffs gut kontrolliert werden, bei unterschiedlichem Porendurchmesser würden sich die kleineren und größeren Poren bei der Abgabe unterschiedlich verhalten. Die große spezifische Oberfläche bietet genügend Platz, um ausreichend große Mengen an Wirkstoff aufnehmen zu können. Außerdem kann die Oberfläche durch Funktionalisierung an den Hydroxylgruppen für bessere Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Wirkstoff angepasst werden. Ein wichtiger Punkt im Hinblick auf mögliche Anwendungen ist die Ungiftigkeit von Silica für den menschlichen Körper. Die möglichen, noch nicht ausreichend erforschten

Auswirkungen von nanoskaligen Partikeln (Durchmesser <100 nm) können ggf. durch die Abtrennung dieser ausgeschlossen werden.

Bei manchen Krankheiten sind die verwendeten Wirkstoffe für den Körper schädlich oder zersetzen sich, bevor der gewünschte Wirkort erreicht wird. So soll möglichst nur an den gewünschten Stellen das Medikament freigesetzt werden, z. B. in einem Krebstumor. Für die gezielte Freisetzung an einer genau definierten Stelle im Körper muss der Wirkstoff zunächst in das Silica-Material aufgenommen und eingeschlossen werden, was durch geeignete Funktionalisierung erreicht werden soll. Erst nach einem äußeren Reiz, der dann an der gewünschten Stelle erfolgt, wird der Wirkstoff wieder abgegeben. Dadurch könnten Medikamente sehr zielgerichtet eingesetzt werden. In diese Richtung wurden bereits vielversprechende Modellsysteme entwickelt<sup>[19]</sup>.

- [1] H. Joachim, *Papyrus Ebers*, Georg Reimer, Berlin, **1890**.
- [2] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids, Vol. 1*, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [3] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Steinkopff, Darmstadt, **1993**.
- [4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
- [5] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20, 117.
- [6] S. Bauer, N. Stock, *Chemie in unserer Zeit* **2008**, 42, 12.
- [7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [9] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids, Vol. 3*, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [10] F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3730.
- [11] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [12] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.

- [13] M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4577.
- [14] J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, F. Sanchez-Minero, V. Macias-Alcantara, P. Castillo-Villalon, L. Oliviero, F. Mauge, *Energ. Fuel.* **2012**, 26, 773.
- [15] S. Jana, B. Dutta, R. Bera, S. Koner, *Langmuir* **2007**, 23, 2492.
- [16] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, 45, 3216.
- [17] M. N. Guli, X. T. Li, K. Zhang, Y. Chi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2010**, 54, 329.
- [18] M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 308.
- [19] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, 46, 7548.

## 1.2 Zielsetzung

Das mesoporöse Silica-Material SBA-15 soll über die an der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen mit Azobenzolderivaten kovalent funktionalisiert werden. Durch lichtinduzierte bzw. thermische Isomerisierung an der Azobindung ändern sich die Eigenschaften des Derivats, z. B. das Dipolmoment. Dadurch soll die Aufnahme und Abgabe von Stoffen durch das mesoporöse Material gesteuert werden. Zusätzlich soll die Trennung von Stoffen bzw. Molekülen durch das Material in den beiden isomeren Formen untersucht werden. Damit steht ein Modellsystem für Drug Release zur Verfügung, da hier ebenfalls die Wechselwirkung eines Stoffes mit seinem Trägermaterial von besonderem Interesse ist.

Die Funktionalisierung des SBA-15 soll an den Hydroxylgruppen in einer zweistufigen Synthese zunächst durch Umsetzung mit (3-Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) und im zweiten Schritt zur Einbringung von Aminofunktionalitäten mit 4-Phenylazobenzoylchlorid umgesetzt werden. Die Funktionalisierungsdichte soll dabei so variiert werden, dass eine möglichst große Kontrolle über die Aufnahme und Abgabe anderer Stoffe möglich ist. Um ein Verständnis für die Wechselwirkungen zwischen dem funktionalisierten Silica-Material und den aufgenommenen Stoffen zu entwickeln, sollen die erhaltenen Materialien spektroskopisch und mittels Stickstoff-Physisorption charakterisiert werden. Hier ist besonders die Stabilität der *cis*-Form der Azobenzolfunktionalitäten von Interesse: diese muss für eine hinreichend lange Zeit vorliegen, um Versuche durchführen zu können, die die Wechselwirkungen mit anderen Stoffen belegen, besonders im Vergleich zwischen der *trans*- und der *cis*-Form.

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen der funktionalisierten Silica-Materialien mit anderen chemischen Substanzen sollen sowohl Tetraalkylammoniumsalze als auch organische Farbstoffverbindungen verwendet werden. Tetraalkylammoniumsalze sind aufgrund ihres ionischen Bindungscharakters für starke Wechselwirkungen zwischen dem funktionalisierten Silica-Material und den Ionen prädestiniert und quantitativ einfach mittels Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Farbstoffe können mittels UV/Vis-Spektroskopie sowohl qualitativ als auch quantitativ hinsichtlich Konzentrationsänderungen gut untersucht werden. Eine essentielle Voraussetzung für die Erfassung der Trennung von Farbstoffgemischen stellt die spektroskopische Unterscheidbarkeit der einzelnen Komponenten dar. Bei geschickter Auswahl der

Farbstoffe ist dies auf Grund von Absorptionen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen möglich. Ein wichtiges Ziel stellt die quantitative Trennung von mindestens zwei Farbstoffen mit dem funktionalisierten Silica-Material dar.



## **2 Allgemeiner Teil**

### **2.1 Poröse Materialien**

#### **2.1.1 Einteilung poröser Materialien**

Poröse Materialien können Poren mit unterschiedlichsten Formen, Durchmessern und Anordnungen aufweisen. Eine Möglichkeit der Einteilung besteht darin, die Materialien nach ihrem Porendurchmesser zu unterscheiden. So werden Materialien mit einem Porendurchmesser unter 2 nm als mikroporös, mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm als mesoporös und mit einem größeren Durchmesser als makroporös bezeichnet<sup>[1]</sup>. Von Interesse sind fast immer Materialien, bei denen eine schmale Porendurchmesserverteilung auftritt, d. h. alle Poren weisen einen nahezu identischen Durchmesser auf.

Viele Materialien weisen eine sog. strukturelle Porosität auf, d. h. die Poren befinden sich in den Partikeln und sind ein Resultat des geometrischen Aufbaus. Davon unterscheidet sich die texturale Porosität, welche durch Poren zwischen den Partikeln hervorgerufen wird. Diese kann dann auftreten, wenn nanoskalige Partikel zusammenhaften und größere Agglomerate bilden, was zu einer beobachtbaren Porosität durch Ausbildung von Poren zwischen den Teilchen führt. Je größer die einzelnen Partikel sind, desto geringer ist die texturale Porosität, da die spezifische Oberfläche immer kleiner wird und die Ausbildung von Poren zwischen den Partikeln seltener ist. Anzumerken ist, dass poröse Partikel mit einer strukturellen Porosität zusätzlich eine texturale Porosität aufweisen können.

In der Einleitung wurden bereits einige wichtige poröse Materialien vorgestellt. Natürlich gibt es noch andere Materialien, welche sich nach den hier beschriebenen Kriterien einteilen lassen. Zusätzlich weist fast jedes Material noch weitere interessante Eigenschaften auf, z. B. besondere funktionelle Gruppen an der Oberfläche, besondere Sorptionseigenschaften bezüglich bestimmter Gase oder anderer Moleküle, besondere optische Eigenschaften oder einen besonders interessanten strukturellen Aufbau.

In dieser Arbeit soll als kleines Teilgebiet der porösen Materialien nur auf die mesoporösen Silica-Materialien eingegangen werden. Diese weisen Eigenschaften

auf, die besonders viel Potential für Weiterentwicklungen und mögliche Anwendungen bieten.

### 2.1.2 Poröse Silica-Materialien

Das erste mesoporöse Silica-Material war das bereits beschriebene Produkt aus gequollenem Kanemit<sup>[2]</sup>. In Abhängigkeit vom interkalierten *n*-Alkyltrimethylammoniumsalz (bis zu 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette) konnten zylindrische Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 4 nm erhalten werden. Die spezifische Oberfläche beträgt bis zu 900 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Aber erst mit der Entdeckung der sog. M41S-Materialien durch Forscher der „Mobil Oil“ nahm das Interesse an der Erforschung dieser Materialien zu. Diese Silica-Materialien weisen verschiedene Strukturen und somit verschiedene Porensysteme auf<sup>[3],[4]</sup>. Das bekannteste Material dieser Familie ist MCM-41 (*Mobil catalytic material, number 41*). In diesem Material sind die zylindrischen Poren in hexagonaler Symmetrie angeordnet. Zur Herstellung werden Alkyltrimethylammoniumsalze eingesetzt, welche als Template fungieren. Diese Tenside können Flüssigkristalle bilden, welche als strukturdirektierende Agentien dienen. Organische Alkoxysiliciumverbindungen (z. B. Tetraethylorthosilikat (TEOS)) kondensieren unter Alkoholabspaltung zu Silica, das sich um das Templat anordnet. Wird das Templat anschließend entfernt, bleibt das poröse Silica-Material zurück. Für die Synthese können die Reaktionsparameter und z. T. die Edukte stark variiert werden<sup>[5]</sup>. Die Untersuchung des genauen Mechanismus der Silica-Bildung kann als eigenständiges Forschungsgebiet verstanden werden<sup>[5]</sup>. Die Porenwände aus Silica sind amorph, während die Poren regelmäßig angeordnet sind. Durch die Verwendung verschiedener Alkyltrimethylammoniumsalze können Materialien mit Porendurchmessern von 2 nm bis 10 nm erhalten werden. Die spezifische Oberfläche kann über 1.000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> betragen. Seit der Entdeckung wurden zur Forschung mit diesem Material über 12.000 Veröffentlichungen publiziert (SciFinder: MCM-41, Zeitraum 1992 bis 2013).

Ein weiteres bekanntes Material aus der M41S-Familie stellt MCM-48 dar. Bei diesem Material sind zwei voneinander unabhängige Porenetzwerke miteinander verwoben und die Symmetrie ist kubisch. Daneben gibt es auch Silica-Materialien,

die auf Basis von lamellaren Tensidphasen als Templat hergestellt werden und dadurch schichtartig aufgebaut sind.

Auf das in dieser Arbeit verwendete mesoporöse Silica-Material SBA-15 wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Es ist in Aufbau und Eigenschaften dem MCM-41 sehr ähnlich.

Alle Silica-Materialien, auch die zahlreichen hier nicht erwähnten, sind aus miteinander verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Hierbei entsteht allerdings keine langreichweitige regelmäßige Anordnung, sondern das Silica ist amorph. Die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder können während der Synthese in wässriger Lösung aus den verschiedensten Vorstufen gebildet werden, die dann miteinander kondensieren. Durch die Verwendung von Tensiden als strukturdirigierenden Agentien für die Herstellung von mesoporösen Silica-Materialien entstehen Porensysteme, die einen hohen Ordnungsgrad erreichen können. Die mit Röntgenbeugungsmethoden beobachtbare langreichweitige Ordnung rührt allein von dieser regelmäßigen Anordnung der Poren her.

Durch die statistische Kondensation der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder werden nicht alle Ecken miteinander verknüpft. An diesen Sauerstoffatomen befinden sich nach der Synthese in wässriger Lösung Wasserstoffatome, d. h. im Silica-Material befinden sich Hydroxylgruppen. Je nach Material und Synthesemethode kann die Zahl der Hydroxylgruppen an der Oberfläche unterschiedlich sein, die maximale Anzahl liegt bei etwa fünf Hydroxylgruppen pro Quadratnanometer <sup>[6]</sup>.

### 2.1.3 Methoden zur organischen Funktionalisierung von Silica-Materialien

Die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen des Silica-Materials sind für chemische Reaktionen interessant. Durch Kondensationsreaktionen können Trialkoxysilylverbindungen  $R-Si(OR')_3$  an der Silica-Oberfläche angebracht werden<sup>[7]</sup>. Der organische Rest R kann je nach den chemischen Eigenschaften für weitere Reaktionen genutzt werden. Diese nachträgliche Funktionalisierung von Silica wird Pfropfung (*engl. grafting*) genannt (siehe Abb. 1). Die Verteilung der Moleküle an der Oberfläche kann inhomogen sein, wenn z. B. am Poreneingang gebundene Moleküle weitere Moleküle an der Diffusion in das Poreninnere hindern.

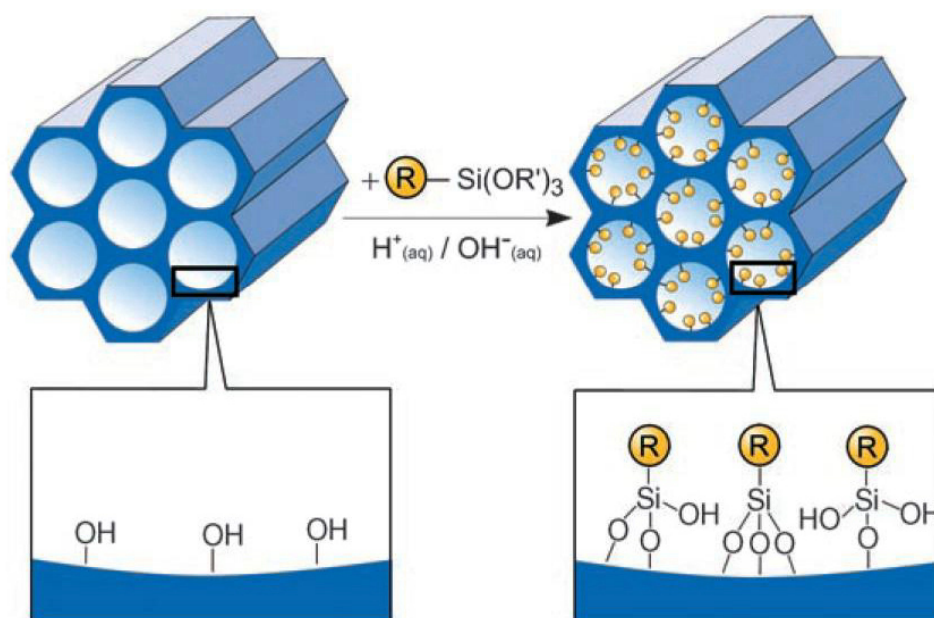


Abb. 1: Schematische Darstellung der Pfropfung eines Silica-Materials. Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim<sup>[7]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung stellt die Cokondensation dar<sup>[7]</sup>. Bei diesem Verfahren wird zu der Reaktionsmischung für die Synthese des mesoporösen Silica-Materials aus der Silica-Vorstufe  $Si(OR)_4$  eine Trialkoxysilylverbindung  $R-Si(OR')_3$  zugegeben, die in das Silica eingebaut wird (siehe Abb. 2). Mit diesem synthetischen Ansatz kann eine homogene Verteilung der organischen Reste R erreicht werden. Durch die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Tetraalkoxysilane und der Trialkoxysilylverbindungen sind Cokonden-

sationen allerdings nur selten erfolgreich, da die Reaktionen schwer zu kontrollieren sind. Außerdem ist das Produkt mit steigendem Anteil der Trialkoxysilylverbindung strukturell zunehmend ungeordnet.

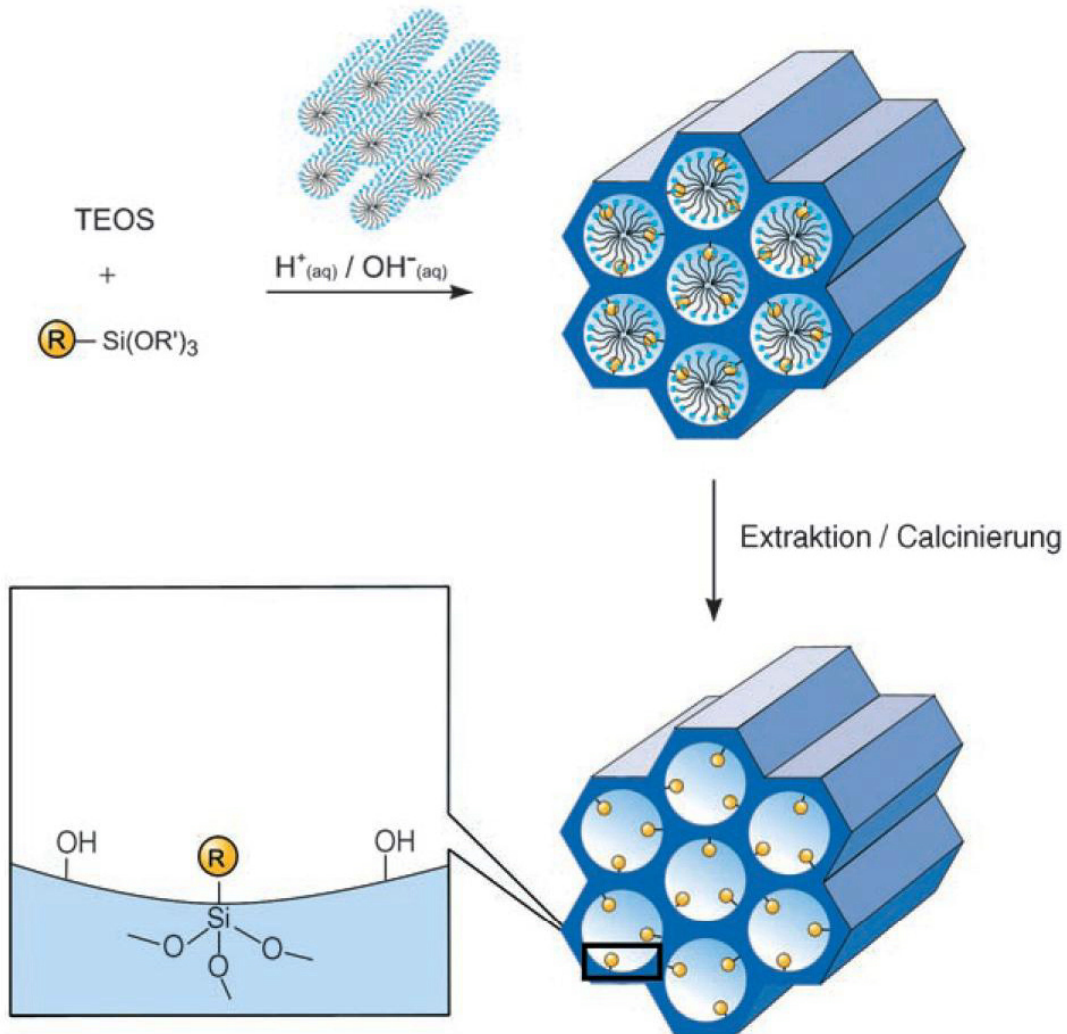


Abb. 2: Funktionalisierung eines Silica-Materials mittels Cokondensation (TEOS: Tetraethylorthosilikat). Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim<sup>[7]</sup>.

Durch die ausschließliche Verwendung von Bis(trialkoxysilyl)verbindungen  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$  können die Probleme der Cokondensation umgangen werden. Bei der Kondensation dieser Verbindungen werden sogenannte periodisch mesopore Organosilica (PMO) erhalten<sup>[8-10]</sup>. Die organischen Reste R sind in diesen Materialien homogen verteilt, so dass PMOs die interessantesten funktionalisierten Silica-Materialien darstellen (siehe Abb. 3). Allerdings gelingt es nicht, aus allen aufwendig synthetisierten Bis(trialkoxysilyl)verbindungen ein PMO herzustellen. Die

erhaltenen Produkte weisen nur in wenigen Fällen eine Porosität in Verbindung mit einer langreichweitigen Ordnung auf.

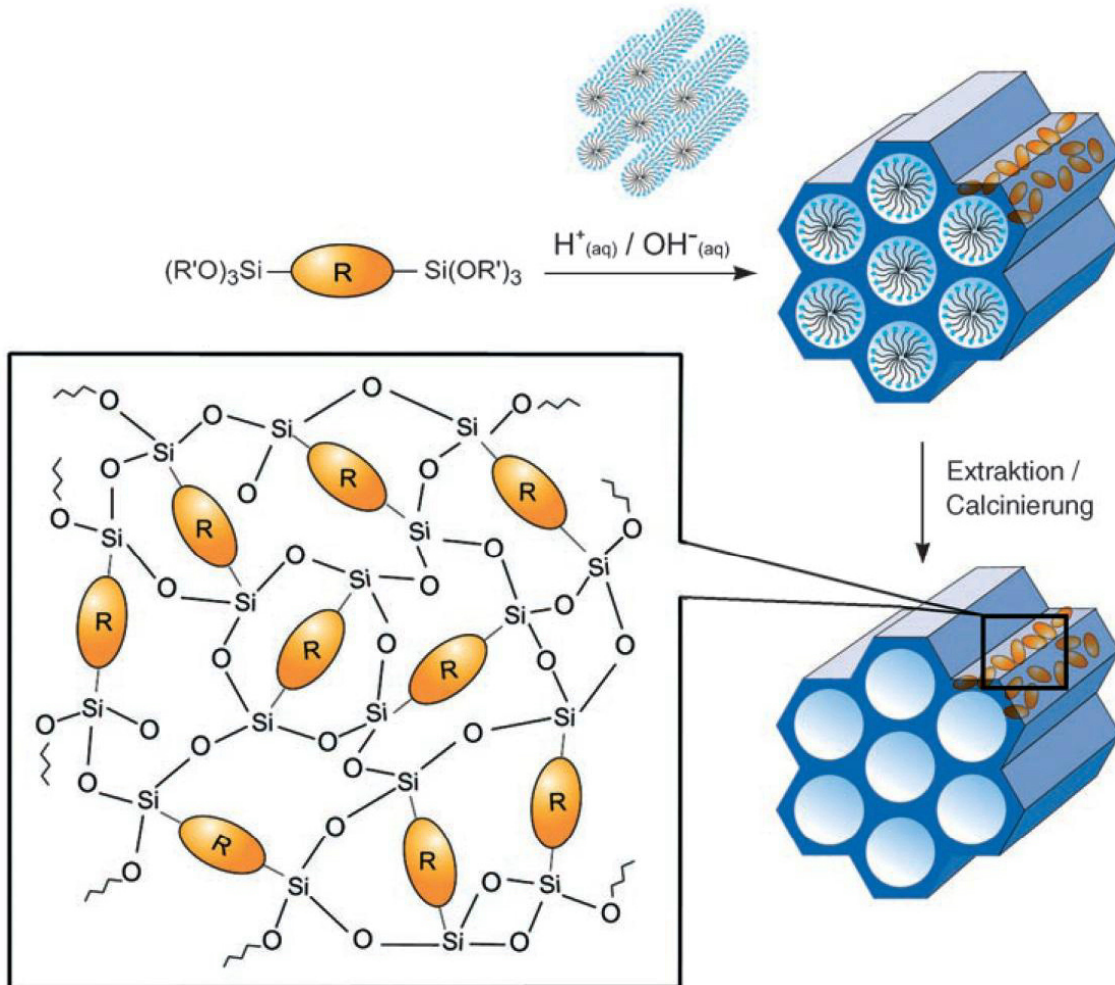


Abb. 3: Synthese und schematischer Aufbau eines PMOs. Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim<sup>[7]</sup>.

Neben der Funktionalisierung mit organischen Verbindungen wurden auch andere Methoden entwickelt<sup>[11]</sup>: im Silica-Material können bis zu einer bestimmten Konzentration Siliciumatome durch z. B. Aluminium-, Titan- oder Ceratome ersetzt werden. Außerdem können in den Poren (Metall-)Nanopartikel abgeschieden werden oder analog zur Funktionalisierung mit organischen Verbindungen (Übergangs)-Metallkomplexe an den Hydroxylgruppen verankert werden. Diese Materialien werden zur Anwendung in der Katalyse erforscht.

## 2.1.4 Funktionalisierung von Silica-Materialien und Drug Release

Kurze Zeit nach der Entdeckung des Silica-Materials MCM-41 wurde dieses als Träger für medizinische Wirkstoffe vorgeschlagen<sup>[12]</sup>. Ibuprofen wurde in die Poren eingelagert und die anschließende Freisetzung verfolgt. Durch die eingeschränkte Diffusion aus den Poren heraus ist die Freisetzung zeitlich verzögert und führt zu einem Konzentrationsgefälle in der Lösung. Es wird seitdem intensiv versucht, die Abgabe von Wirkstoffen aus porösen Materialien zu kontrollieren. Nicht nur die Abgabegeschwindigkeit soll kontrollierbar sein, auch der Beginn der Abgabe soll kontrolliert erfolgen<sup>[13, 14]</sup>. Mesoporöse Silica-Materialien werden nicht nur als Transportmedium, z. B. für die orale Aufnahme, sondern auch als wirkstoffbeladene Implantate erforscht. Bisher werden für Drug Release-Anwendungen Polymermaterialien eingesetzt, wobei mit diesen Trägern der Beginn der Freisetzung relativ unkontrolliert erfolgt. Außerdem müssen Polymermaterialien aus dem menschlichen Körper nach der Behandlung entfernt werden, da diese abgestoßen werden. Die Silica-Materialien sind hingegen biokompatibel und können im Körper verbleiben.

Für eine Anwendung im Drug Release sollte ein Silica-Material ein homogenes Porennetzwerk aufweisen, da dieses die Wirkstoffabgabe leichter kontrollieren lässt. Das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche sollten möglichst groß sein, um bei Bedarf entsprechend viel Wirkstoff aufnehmen zu können. Der Porendurchmesser muss so groß sein, dass der Wirkstoff in einer annehmbaren Zeit in das Silica-Material hinein diffundieren kann. Je größer der Porendurchmesser ist, desto schneller diffundiert der Wirkstoff anschließend wieder aus den Poren heraus.

Zunächst wurden die Hydroxylgruppen der Silica-Materialien mit organischen Molekülen funktionalisiert, die eine andere funktionelle Gruppe tragen. Dadurch wurden die Wechselwirkungen zwischen der Porenoberfläche und dem jeweiligen Wirkstoff verstärkt und es wurde mehr Wirkstoff in die Poren eingelagert und dieser langsamer wieder abgegeben. Beispiele für eine solche Funktionalisierung sind aromatische Verbindungen oder aliphatische Ketten mit einer terminalen Amino-, Thiol- oder Cyano-Gruppe<sup>[13]</sup>.

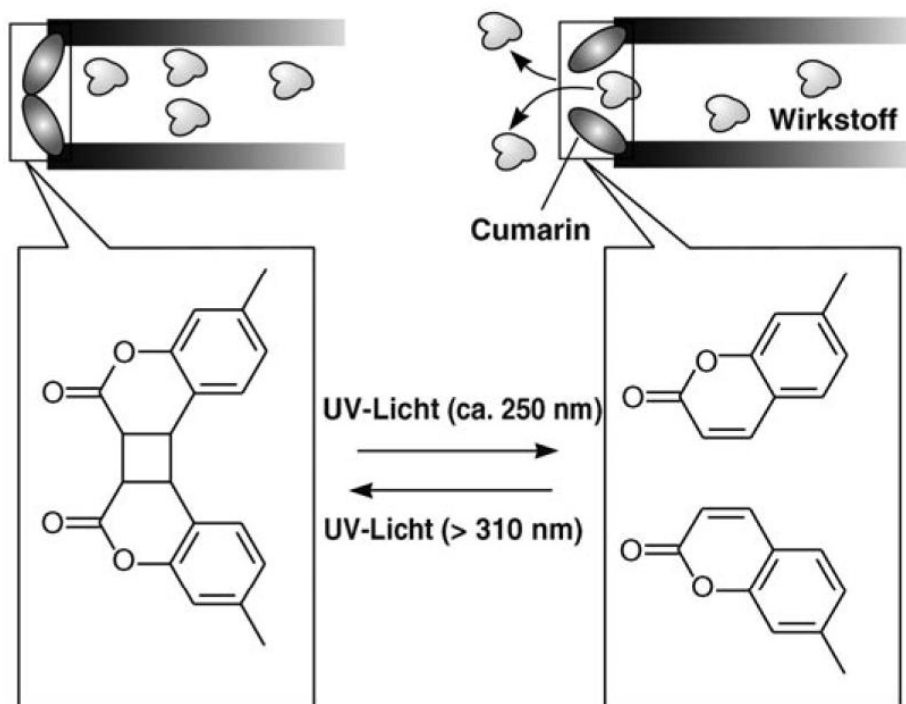


Abb. 4: Kontrolle der Wirkstofffreisetzung aus einem Silica-Material durch Cumarinfunktionalisierung an den Poreneingängen. Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim<sup>[7]</sup>.

Zur besseren Kontrolle der Wirkstoffabgabe wurden Methoden entwickelt, um die Poreneingänge mit Nanopartikeln zu verschließen und diese später gezielt wieder zu entfernen. Der gleiche Ansatz wurde mit organischen Molekülen verfolgt: dazu wurde z. B. die Funktionalisierung von MCM-41 mit Cumarinderivaten an den Poreneingängen vorgeschlagen<sup>[15, 16]</sup>. Cumarin kann lichtinduziert in einer [2+2]-Cycloaddition dimerisieren und so die Poreneingänge verschließen, nachdem das Material mit einem Wirkstoff beladen wurde (siehe Abb. 4). Sowohl die Cycloaddition als auch die Cycloreversion erfolgen photoinduziert, so dass die Diffusion des Wirkstoffes aus den Poren kontrolliert ein- und ausgeschaltet werden kann. Dieses System wurde zusätzlich an den inneren Porenwänden mit einem Azobenzolderivat funktionalisiert<sup>[17]</sup>. Die in den Poren verteilten Azobenzolfunktionalitäten fungieren bei gleichzeitiger Bestrahlung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht durch ständig wiederholtes Isomerisieren als Diffusionsbeschleuniger. Der Wirkstoff kann so schneller abgegeben werden. Da bei diesem System sowohl das Verschließen der Poreneingänge als auch das Isomerisieren der Azobenzolfunktionalitäten photoche-



misch induziert wird, kann dies lediglich als Modellsystem verstanden werden. Eine Anwendung in einem Organismus ist nicht denkbar.

Um die Poren eines Silica-Materials zu verschließen, wurden an den Poreneingängen auch sterisch anspruchsvolle, verzweigte (dendrimerartige) organische Verbindungen verankert<sup>[18, 19]</sup>. Durch eine Azobindung in diesen Molekülen können die Poren ebenfalls photoinduziert geöffnet und geschlossen werden und so Wirkstoffe kontrolliert abgegeben werden. Zusätzlich wurden Azobenzolfunktionalitäten in den Poren angebracht, die bei Belichtung durch ständiges Isomerisieren als Diffusionsbeschleuniger wirken.

Durch die Funktionalisierung mit Azobenzol sind auch andere Anwendungen als Drug Release denkbar: in den Poren eines dünnen Films aus mesoporösem Silica wurden Azobenzolmoleküle verankert<sup>[20]</sup>. Durch das Aufbringen eines solchen Films auf einer Indium-Zinn-Elektrode wurde diese mit einer Membran umgeben<sup>[21]</sup>. Das Transportverhalten von elektrochemisch aktiven Molekülen durch diese Membran wurde abhängig vom Isomerisierungszustand der Azobenzolfunktionalitäten untersucht. Durch das reversible Schalten zwischen der *trans*- und *cis*-Form konnte der Transport von Molekülen durch die Membran größenselektiv gesteuert werden. Eine vollständige Kontrolle im Sinne eines An/Aus-Verhaltens des Transports eines bestimmten Moleküls konnte nicht verwirklicht werden.

Der Einbau von Azobenzolmolekülen in mesoporöse Silica-Materialien wird schon seit dem Jahr 2000 durchgeführt und die Eigenschaften der funktionalisierten Silica-Materialien untersucht. In der ersten Veröffentlichung zu diesem Thema ging es allerdings nicht um die Anwendung eines funktionalisierten Materials für Drug Release, sondern es sollten Materialien mit neuen optischen Eigenschaften hergestellt werden<sup>[22]</sup>. Das Material wurde in einer Cokondensationsreaktion mit Mikrowellenunterstützung hergestellt, wodurch die Reaktionszeit stark verkürzt wurde. Ansonsten zersetzen sich die Azobenzol-Verbindungen bei den Synthesebedingungen des Silica-Materials. Das hergestellte Material wurde nur in der *trans*-Form auf seine Eigenschaften hin untersucht, da das Azobenzol hier vordergründig als Farbstoff angesehen wurde und nicht als Molekül mit interessanten Schalteigenschaften.

Seitdem sind mehrere Veröffentlichungen über die Verankerung von Azobenzol in mesoporösem Silica erschienen. So war es z. B. möglich ein Azobenzol an einem aromatischen Ring zu silylieren und so das Azobenzolmolekül direkt an das Silica zu

binden<sup>[23]</sup>. Meistens befinden sich mehr oder weniger lange Alkylketten zwischen der Silica-Porenwand und dem Azobenzolmolekül, was die Flexibilität des Schalters stark erhöht. Bei der hier vorgestellten kovalenten Bindung direkt am aromatischen Ring ragen die Azobenzolmoleküle relativ starr in die Poren hinein. Diese Anordnung könnte einen Effekt auf die Wechselwirkung mit Stoffen in den Poren haben. In dieser Veröffentlichung wurde dieses Verhalten allerdings nicht untersucht.

Aber auch mit langen Alkylketten an den Azobenzolmolekülen lassen sich reversibel schaltbare Effekte erzielen. Mit Azobenzolmolekülen, die über einen Benzolring an das Silica-Material gebunden sind und an dem anderen Benzolring eine Alkylkette mit neun Kohlenstoffatomen tragen, konnte abhängig von der Isomerisierung mehr oder weniger von einem Phthalocyaninmolekül in die Poren aufgenommen werden<sup>[24]</sup>. Ohne diese Alkylkette konnte kein Unterschied für die Aufnahme bei den beiden isomeren Formen des Azobenzols beobachtet werden.

Da in dieser Arbeit ein Silica-Material mit Azobenzolmolekülen funktionalisiert wurde, werden an dieser Stelle lediglich die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet vorgestellt. Die Forschung an Silica-Materialien ist in ihrer Gesamtheit aufgrund der zahlreichen Veröffentlichungen nur sehr schwer detailliert zu erfassen.

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
- [3] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [4] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [5] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Vol. 3, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [6] L. T. Zhuravlev, *Coll. Surf. A* **2000**, 173, 1.
- [7] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, 45, 3216.

- [8] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [9] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- [10] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.
- [11] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9024.
- [12] M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308.
- [13] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 7548.
- [14] M. Manzano, M. Vallet-Regí, *Prog. Solid State Ch.* **2012**, *40*, 17.
- [15] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350.
- [16] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3385.
- [17] Y. C. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 2241.
- [18] P. Sierocki, H. Maas, P. Dragut, G. Richardt, F. Vögtle, L. Cola, F. A. M. Brouwer, J. I. Zink, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24390.
- [19] S. Angelos, E. Choi, F. Vögtle, L. De Cola, J. I. Zink, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6589.
- [20] N. G. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y. B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 1731.
- [21] N. G. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 551.
- [22] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 160.
- [23] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* **2007**, *23*, 11417.
- [24] K. Maeda, T. Nishiyama, T. Yamazaki, T. Suzuki, T. Seki, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 736.

## 2.2 SBA-15: Eigenschaften und Bildungsmechanismus

Das mesoporöse Silica-Material SBA-15<sup>[1, 2]</sup> wird unter Verwendung eines Templates hergestellt, um das sich das poröse Silica bildet. Das verwendete Pluronic P 123 ist ein Poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid)-triblockcopolymer (PEO-PPO-PEO) mit der Zusammensetzung  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ . Da der Propylenoxidblock (PO) hydrophober als der Ethylenoxidblock (EO) ist, nehmen die einzelnen Moleküle eine V-artige Form an. Mehrere Moleküle ordnen sich dann zu einer stäbchenförmigen Micelle an, bei der die Ethylenoxidblöcke nach außen zeigen. Die Synthese von SBA-15 findet in stark salzsaurer Lösung statt, daher wird das Polymer an den Sauerstoffatomen protoniert. In der Reaktionslösung befinden sich nun positiv geladene, stäbchenförmige Micellen. Zu diesen Micellen wird als Silica-Vorstufe Tetraethylorthosilikat (TEOS) gegeben. Dieses hydrolysiert nach und nach zu Kieselsäure ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), die stark zur Kondensation neigt. Die gebildeten Polykieselsäuren lagern sich durch die negative Partialladung an den protonierten Sauerstoffatomen der Micellen an, und die umhüllten Micellen nehmen eine hexagonale Ordnung an und bilden durch weitere Kondensation schließlich das mesoporöse Silica-Material, welches die hexagonale Anordnung der Micellen annimmt. Zwischen den Mesoporen, die um die Micellen gebildet wurden, gibt es Verbindungen durch Mikroporen ( $< 2 \text{ nm}$ ), die durch herausragende Ethylenoxidblöcke des Triblockcopolymers hervorgerufen werden<sup>[3]</sup>. Der Durchmesser der Mesoporen lässt sich durch eine Erhöhung der Synthesetemperatur vergrößern, da das Templat dann ein größeres Volumen einnimmt. Durch die Zugabe von Mesitylen können sich die Micellen noch mehr vergrößern, da dieses im inneren, hydrophoben Teil eingeschlossen wird. Der Porendurchmesser lässt sich insgesamt von ca. 5 nm bis 30 nm variieren. Die spezifische Oberfläche ist umso größer, je kleiner der Porendurchmesser ist und kann bis zu  $1.000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  betragen. Die Poren weisen eine langreichweitige Ordnung auf, das Silica-Material, welches die Poren umschließt hingegen ist ein amorpher Feststoff. Außerdem ist die Kondensation durch die unregelmäßige Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nicht immer vollständig, so dass noch zahlreiche Hydroxylgruppen in den Poren des Silica-Materials vorhanden sind. Um diese Hydroxylgruppen zu funktionalisieren, muss zunächst das Templat entfernt werden, was durch Extraktion mit salzsaurem Ethanol oder Erhitzen auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht wird.

- [1] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [2] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [3] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **2001**, 17, 8328.

## 2.3 Auswertung von Sorptionsuntersuchungen

Für alle porösen Materialien ist die wichtigste Untersuchung bzw. Charakterisierung immer eine Sorptionsmessung<sup>[1]</sup>. Mit dieser Methode kann zerstörungsfrei und ohne allzu großen Aufwand die Porosität untersucht werden. Die Probe wird der Physisorption eines Gases, meistens Stickstoff ( $N_2$ ) unterworfen und aus den erhaltenen Daten u. A. die Oberfläche bestimmt. Bei der Physisorption von Stickstoff werden zu der vorbereiteten Probe bei der Siedetemperatur von Stickstoff (77,33 K) kleine Mengen von gasförmigem Stickstoff gegeben und durch Messung des Druckes die adsorbierte Stoffmenge bestimmt. Da sich das Gleichgewicht zwischen dem adsorbierten und dem gasförmigen Stickstoff nicht sofort einstellt, ist eine Sorptionsmessung meistens zeitaufwendig. Um die aufgenommene Adsorptionsisotherme zu verifizieren, wird fast immer eine Desorptionsisotherme aufgenommen. Dazu wird der Stickstoff schrittweise wieder abgepumpt. Liegen die Adsorptions- und Desorptionsisotherme übereinander, kann man davon ausgehen, dass die Messung aussagekräftig ist. Materialbedingte Abweichungen zwischen den Adsorptions- und Desorptionsisothermen werden im folgenden Text erläutert.

Vor Beginn einer Sorptionsmessung müssen möglichst alle adsorbierten Gase und adsorbiertes Wasser entfernt werden. Daher wird die Probe im Vakuum bei erhöhter Temperatur oder im Gasstrom eines Reinstgases vorbereitet. Durch an der Oberfläche physisorbiertes Wasser ist die Messung wenig aussagekräftig und nicht reproduzierbar, daher sollte der Probenvorbereitung entsprechend viel Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Für die Sorptionsmessung ist eine möglichst exakte Bestimmung der Drücke das Qualitätskriterium. Außerdem müssen die Volumina im Messgerät bekannt sowie die Dosierung des Gases möglichst genau sein. Daher ist ebenfalls ein möglichst niedriger Druck zum Evakuieren des Gerätes erforderlich. Das Gas für die Adsorption wird in ein Volumen dosiert und währenddessen wird der Druck gemessen. Dadurch ist die Stoffmenge des angebotenen Gases bekannt. Mit dem Totvolumen über der Probe und dem Druck, der sich einstellt, wenn das Gas zur Probe gegeben wird, wird die adsorbierte Stoffmenge des Gases berechnet. Da die Temperatur konstant bei der Siedetemperatur des verwendeten Gases gehalten wird, dauert es relativ lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den adsorbierten Molekülen und den Molekülen in der Gasphase eingestellt hat. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn sich der Druck

über der Probe nicht mehr ändert. In der Praxis wird der Druck gemessen, wenn dieser sich nur noch minimal ändert, um die Messzeit zu verkürzen. Bei den verwendeten Messgeräten kann eine Sorptionsmesskurve vollautomatisch aufgenommen werden, da die Steuerung durch Computer erfolgt. Dies sorgt dafür, dass die Messbedingungen immer möglichst identisch sind, was die Reproduzierbarkeit verbessert. Neben der hier beschriebenen diskontinuierlichen Methode, bei der nach und nach mehr Gas zur Probe gegeben wird und so beliebig viele Punkte aufgenommen werden können, gibt es noch eine kontinuierliche Methode. Dabei wird die Probe in einen Gasstrom eingebracht und die dann adsorbierte Stoffmenge bestimmt. Diese Methode ist nicht so exakt wie die diskontinuierliche Messung und eher für Routineuntersuchungen immer gleicher Proben geeignet. Weitere Sorptionsmessmethoden sind die gravimetrische Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge sowie die Bestimmung der Adsorptionswärme auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Die gemessenen Isothermen können je nach untersuchtem Material verschiedene Formen aufweisen, die sich meistens einer der sechs festgelegten Typen zuordnen lassen<sup>[2]</sup>. Die wichtigsten Isothermentypen sind Typ I, Typ II und Typ IV. Isothermen des Typs I werden bei mikroporösen Materialien beobachtet, während Typ II bei unporösen Materialien auftritt. Isothermen des Typs IV mit einer charakteristischen Hysterese treten bei mesoporösen Materialien auf. Die Hysterese wird beobachtet, da bei der Desorption des Gases in diesem Porendurchmesserbereich noch die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsmeniskus des kondensierten Gases überwunden werden muss. Dadurch ist die Desorptionsisotherme im Bereich der Kapillarkondensation zu kleineren Drücken im Gegensatz zur Adsorptionsisotherme verschoben. Die möglichen Verläufe der Isothermen bei unterschiedlichen Porenformen sind ebenfalls typisiert, bei gleichartigen Zylinderporen mit einer schmalen Porendurchmesserverteilung tritt Typ H<sub>1</sub> auf. In der Realität ist die Hysterese häufig mit Typ H<sub>2</sub> vergleichbar. Dieser Verlauf der Isothermen tritt auf, wenn die Poren unterschiedliche Größen und Formen haben.

Aus den gemessenen Daten kann die spezifische Oberfläche des untersuchten Materials berechnet werden. Die am häufigsten angewandte Theorie wurde von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller entwickelt und wird als BET-Methode bezeichnet<sup>[3]</sup>. Bei dieser Methode wird aus dem Flächenbedarf und der Menge der adsorbierten Gasmoleküle die spezifische Oberfläche des untersuchten Materials

berechnet. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich zuerst eine Monolage von adsorbierten Gasmolekülen bildet und erst danach eine weitere Adsorption stattfindet. Dies wird in der Realität nicht passieren, da die Oberfläche der untersuchten Materialien im Größenbereich von einigen Molekülen Inhomogenitäten aufweisen. So kann an einigen Stellen bereits Mehrschichtadsorption erfolgen, während an anderen noch keine Gasmoleküle adsorbiert wurden. Außerdem wird bei der BET-Methode vereinfachend davon ausgegangen, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Gasmolekülen gibt, und solche Wechselwirkungen nur zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche auftreten. Trotz dieser Vereinfachungen ist die BET-Theorie am besten geeignet, um miteinander vergleichbare Werte für die spezifische Oberfläche zu erhalten.

Für die Berechnung des Porendurchmessers sind verschiedene Theorien entwickelt worden. Die für mesoporöse Materialien in den meisten Fällen benutzte Theorie ist die von E. P. Barrett, L. G. Joyner und P. P. Halenda, die sog. BJH-Methode<sup>[4]</sup>. Aus den Daten der Desorptionsisotherme kann auf Basis der sog. Kelvin-Gleichung der Porendurchmesser berechnet werden. Diese Gleichung beschreibt den Dampfdruck einer Flüssigkeit über ihrem Meniskus in Abhängigkeit vom Durchmesser. Aus dem Durchmesser des Meniskus wird der Porendurchmesser berechnet. Allerdings wird hierbei angenommen, dass die Poren homogen und zylindrisch mit einem einheitlichen Porendurchmesser aufgebaut sind. In den untersuchten Materialien treten neben Inhomogenitäten immer auch verschiedene Porendurchmesser auf, wodurch eine verbreiterte Porendurchmesserverteilung erhalten wird. Für Poren mit einem Durchmesser kleiner als 5 nm ist die BJH-Methode nicht geeignet, da sich kein Meniskus mehr ausbildet. Auch wenn die berechneten Werte nicht exakt die Wirklichkeit abbilden, so lassen sich diese doch gut miteinander vergleichen. Zudem konnten durch die erhöhte Rechenleistung von Computern seit der Veröffentlichung der Theorie einige verwendete Näherungen durch Berechnungen ersetzt werden<sup>[1]</sup>.

- [1] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids, Vol. 1*, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [2] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [4] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.



## 2.4 Eigenschaften von Azobenzol-Verbindungen

Verbindungen vom Typ  $R-N=N-R'$  ( $R, R'$ : organische Reste) sind als (Azobenzol)-Farbstoffe bekannt. Die Verbindung Azobenzol (siehe Abb. 5) und ihre Derivate können ihre Eigenschaften durch Isomerisierung an der  $N=N$ -Azobindung ändern. Der Abstand der äußersten Kohlenstoffatome des Azobenzolmoleküls nimmt bei der Isomerisierung von der *trans*- zur *cis*-Form<sup>[1]</sup> von ca. 9,0 Å auf ca. 5,5 Å ab<sup>[2]</sup>. Gleichzeitig steigt der Wert für das Dipolmoment des Moleküls von 0 Debye auf 3 Debye<sup>[3]</sup>.

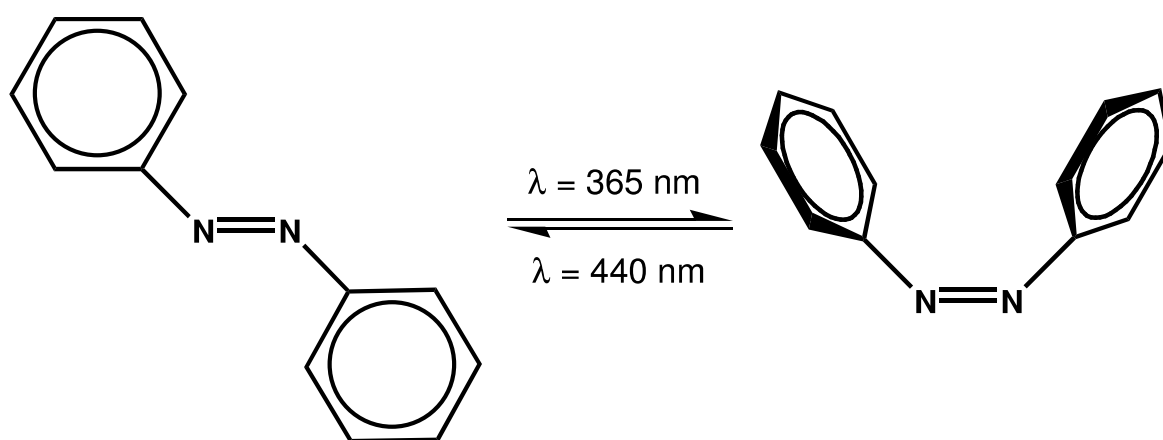


Abb. 5: Strukturformeln von *trans*-Azobenzol (links) und *cis*-Azobenzol (rechts).

Die Unterscheidung der beiden Formen erfolgt am einfachsten mit UV/Vis-Spektroskopie. Die *trans*-Form weist im Absorptionsspektrum (siehe Abb. 6) eine schwache Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) und eine Bande hoher Intensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) auf. Bei der *cis*-Form sind beide Banden etwas verschoben. Bei  $\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) ist die Bande intensiver als bei der *trans*-Form und bei  $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) ist die Intensität deutlich geringer<sup>[4]</sup>. Daher können Änderungen der Isomerisierung mit der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 365 \text{ nm}$  wird das Molekül elektronisch angeregt. Auf diese Weise kann die *trans*-Form in die *cis*-Form umgewandelt werden. Für eine Re-Isomerisierung muss Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 440 \text{ nm}$  eingestrahlt werden. Da die *trans*-Form das thermodynamisch stabilere Isomer ist, kann dieses auch durch Erhitzen der *cis*-Form erhalten werden. Schon bei Zimmertemperatur erfolgt eine langsame Re-Isomerisierung. Für den Ablauf der Isomerisierung werden verschiedene Mechanismen diskutiert<sup>[4, 5]</sup>.

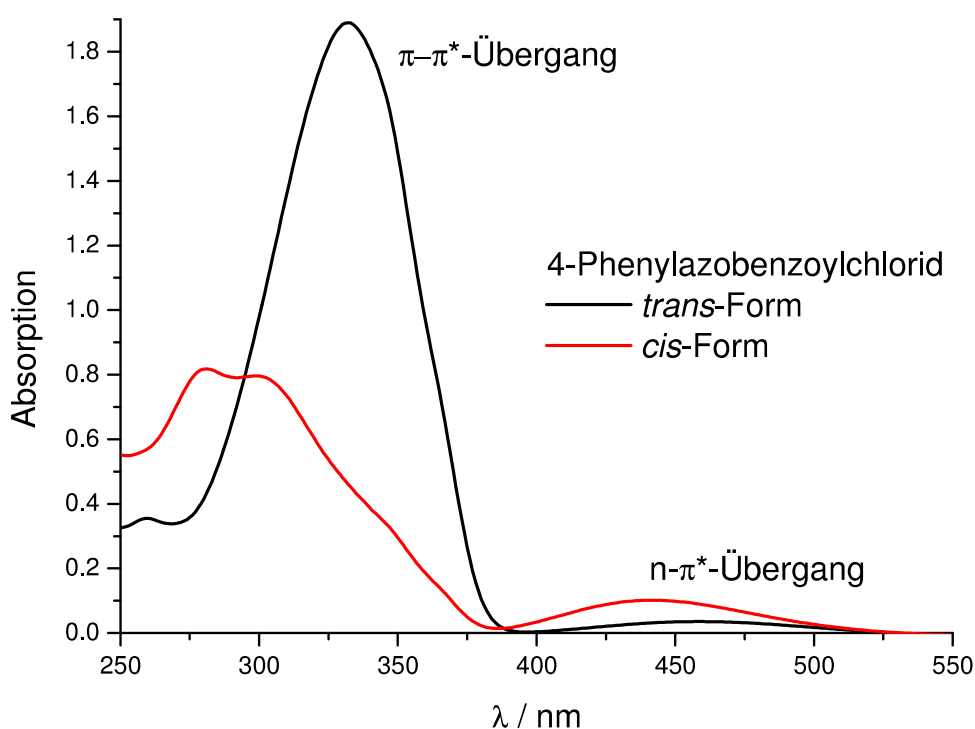


Abb. 6: UV/Vis-Spektren der *trans*- und der *cis*-Form des Azobenzolderivats 4-Phenylazobenzoylchlorid gelöst in Chloroform.

Für die Wechselwirkung mit anderen Molekülen spielt die unterschiedliche laterale Ausdehnung der beiden Isomere vermutlich eine geringe Rolle. Viel stärker kann sich die Änderung des Dipolmoments auswirken. Durch die Änderung um 3 Debye ändert sich auch die Wechselwirkung mit anderen, z. B. polaren Molekülen.

Die hier vorgestellten Eigenschaften gelten für das unsubstituierte Azobenzolmolekül. Für Derivate werden jedoch ähnliche Werte und vergleichbare Tendenzen gefunden.

- [1] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 140, 281.
- [2] J. I. Anzai, T. Osa, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4039.
- [3] G. S. Hartley, R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.* **1939**, 531.
- [4] H. Knoll, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [5] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 481.

## 2.5 Eigenschaften von Tetraalkylammoniumsalzen

Tetraalkylammoniumsalze werden meistens mit mindestens einer langen Alkylkette verwendet (mit mehr als acht Kohlenstoffatomen). Diese Verbindungen werden z. B. in der organischen Synthese als Phasentransferkatalysatoren eingesetzt, um Anionen aus einer wässrigen in eine lipophile Phase zu transferieren<sup>[1]</sup>. Auf Grund ihrer bakteriziden und viruziden Wirkung werden diese Salze auch in Desinfektionsmitteln verwendet<sup>[2]</sup>. Außerdem finden diese Salze Verwendung als sog. Invertseifen (Kationenseifen), die den Vorteil aufweisen, dass keine unlöslichen Calcium- oder Magnesiumsalze gebildet werden, wie das bei anionischen Tensiden der Fall sein kann<sup>[3]</sup>. Zugleich haben diese kationischen Tenside eine glättende Wirkung auf Stoffe und sind daher Hauptbestandteil in haushaltsüblichen Weichspülern.

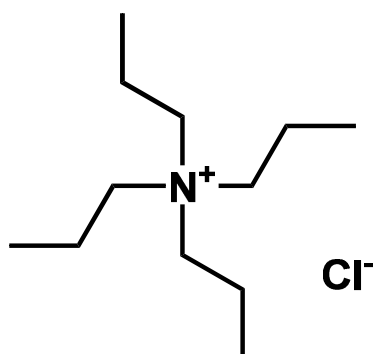


Abb. 7: Tetrapropylammoniumchlorid als Beispiel für ein Tetraalkylammoniumsalz.

Tetraalkylammoniumsalze mit kurzen Alkylketten (siehe Abb. 7) wurden intensiv auf ihr Dissoziationsverhalten und die Ionenbeweglichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Um diese Eigenschaften zu bestimmen wurden Leitfähigkeitsmessungen bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt<sup>[4-8]</sup>. Da diese Salze meistens vollständig dissoziieren, wurden theoretische Modelle zur Dissoziation an den realen Lösungen überprüft.

Besonders reizvoll ist die Tatsache, dass mit steigender Länge der vier Alkylketten die Größe des Anions zunimmt<sup>[9]</sup>, so dass von der Größe abhängige vergleichende Untersuchungen damit durchgeführt werden können.

- [1] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 9th ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [2] F. Ullmann, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4th ed., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1975**.
- [3] J. Falbe, M. Regitz, *Römp- Chemie-Lexikon*, 9th ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [4] M. J. McDowell, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3293.
- [5] G. Kortüm, S. D. Gokhale, H. Wilski, *Z. Phys. Chem.* **1955**, 4, 286.
- [6] P. G. Sears, E. D. Wilhoit, L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 169.
- [7] R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3304.
- [8] P. K. Muhuri, D. K. Hazra, *Z. Phys. Chem.* **1995**, 190, 111.
- [9] D. S. Gill, *Electrochim. Acta* **1979**, 24, 701.

## 2.6 Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe

Die in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe haben gemeinsam, dass sowohl der qualitative und als auch der quantitative Nachweis durch UV/Vis-Spektroskopie erfolgen kann. Durch die Verwendung einer Mischung zweier Farbstoffe mit unterschiedlichen Absorptionsspektren kann die Abtrennung eines dieser Moleküle aus der Mischung gut beobachtet werden.

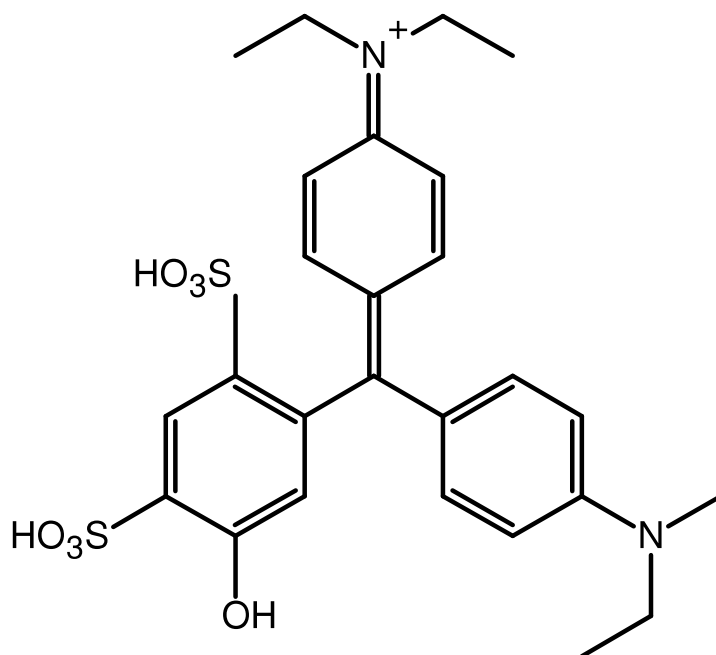


Abb. 8: Strukturformel der protonierten Form des Patentblau V; als Feststoff liegen Salze vor, z. B. das Calciumsalz mit zwei Farbstoffmolekülen:  $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{CaN}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$  ( $M = 1159,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Der blau erscheinende Triphenylmethanfarbstoff Patentblau V (siehe Abb. 8) wird hauptsächlich als Lebensmittelfarbstoff verwendet, z. B. in Blue Curaçao Likör. Im UV/Vis-Spektrum der Verbindung treten mehrere charakteristische Banden auf (siehe Abb. 9). Die intensivste und gleichzeitig farbgebende Absorption bei etwa 630 nm kann leicht zur qualitativen und quantitativen Identifizierung des Farbstoffes genutzt werden. Im Spektrum fällt ein Minimum mit einer Absorption kleiner Null bei 270 nm auf. Hier weist das enthaltene Methylethylketon seine einzige Absorption im untersuchten Bereich auf. Da diese relativ intensiv ist, wird die Bande durch das Messgerät überkompensiert. Allerdings kann dies vernachlässigt werden, da die zur Ergebnisinterpretation verwendete Bande bei 630 nm nicht beeinflusst wird.

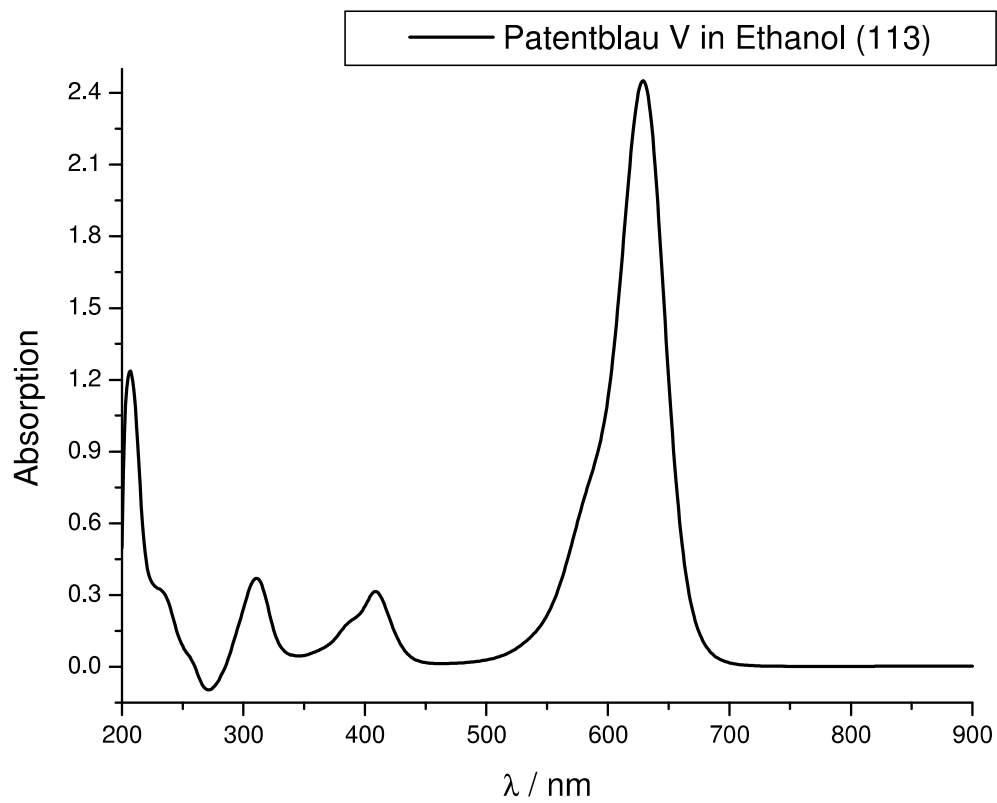


Abb. 9: UV/Vis-Spektrum von Patentblau V in Ethanol (vergällt mit Methylethylketon, Lösung 113).

Als farblicher Gegensatz wurde das rot erscheinende Rhodamin B (siehe Abb. 10) in dieser Arbeit verwendet.

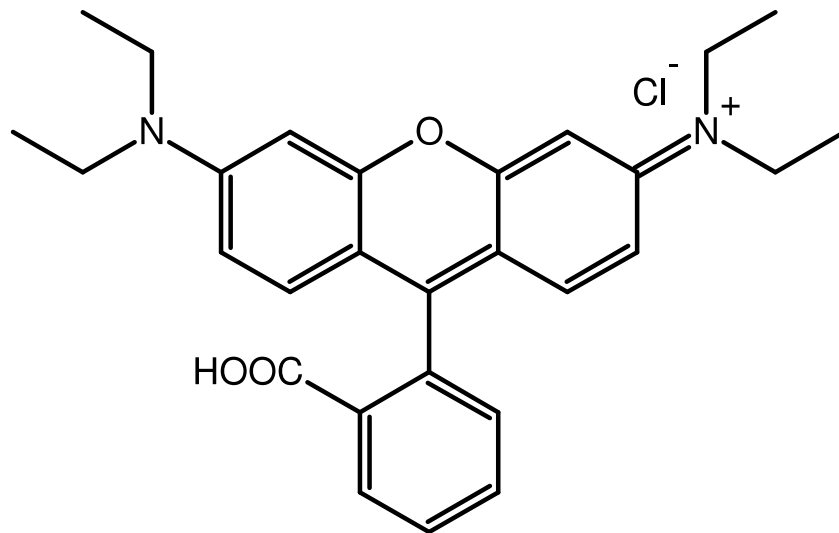


Abb. 10: Strukturformel von Rhodamin B.

Rhodamin B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ,  $M = 479,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wird hauptsächlich in Farbstofflasern als Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt. Die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich ist im Vergleich zu anderen Farbstoffen sehr intensiv (siehe Abb. 11).

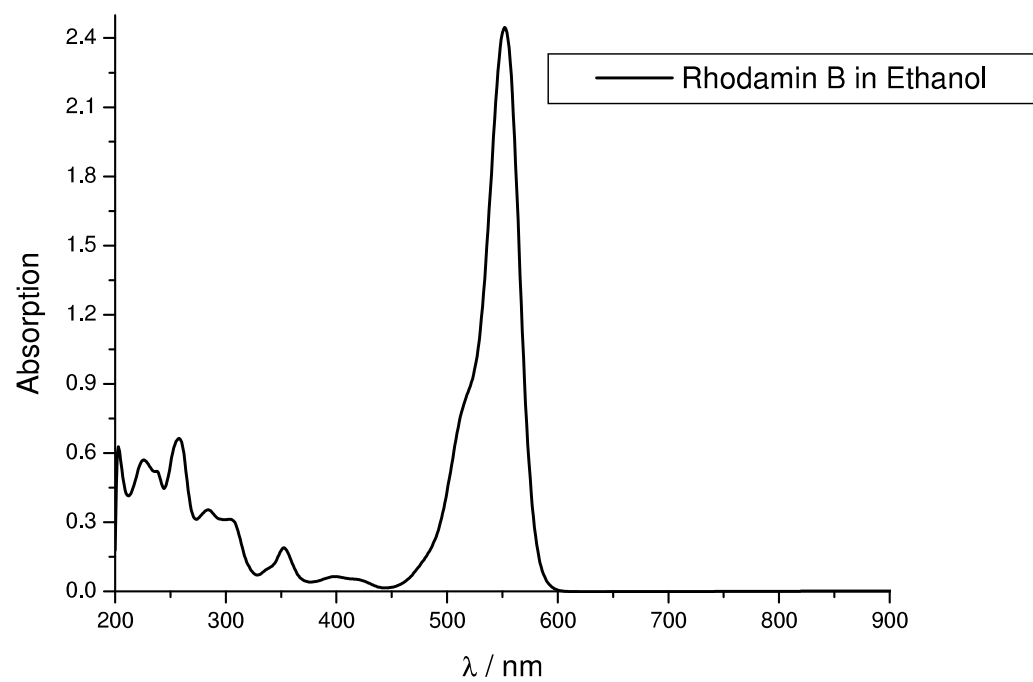


Abb. 11: UV/Vis-Spektrum von Rhodamin B in Ethanol (vergällt mit Methylethylketon).

Das Rhodamin B weist eine intensive Absorptionsbande bei 550 nm auf. Daher kann dieser Farbstoff neben Patentblau V eingesetzt und identifiziert werden, da sich die Hauptabsorptionsbanden nicht überlagern.



Zusätzlich wurden Experimente mit Bromphenolblau ( $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ ,  $M = 670,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) durchgeführt (siehe Abb. 12).

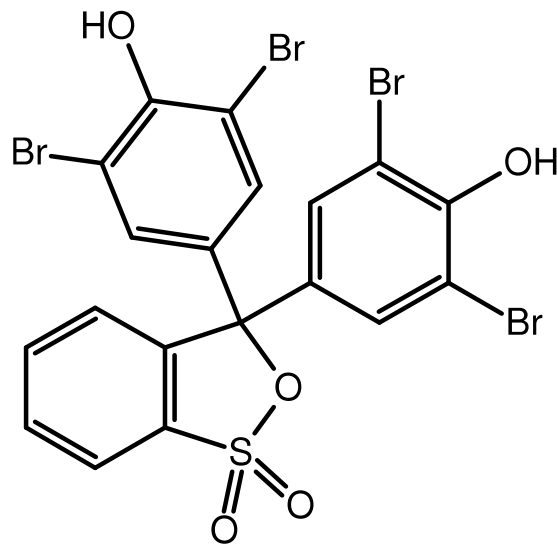


Abb. 12: Strukturformel von Bromphenolblau.

Als Säure-Base-Indikator findet Bromphenolblau im Labor Anwendung (bei  $\text{pH} = 3,0$  gelb und bei  $\text{pH} = 4,6$  purpur). In Lösungen liegt die deutlichste mit dem genutzten Messgerät vollständig beobachtbare Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei etwa 420 nm (siehe Abb. 13).

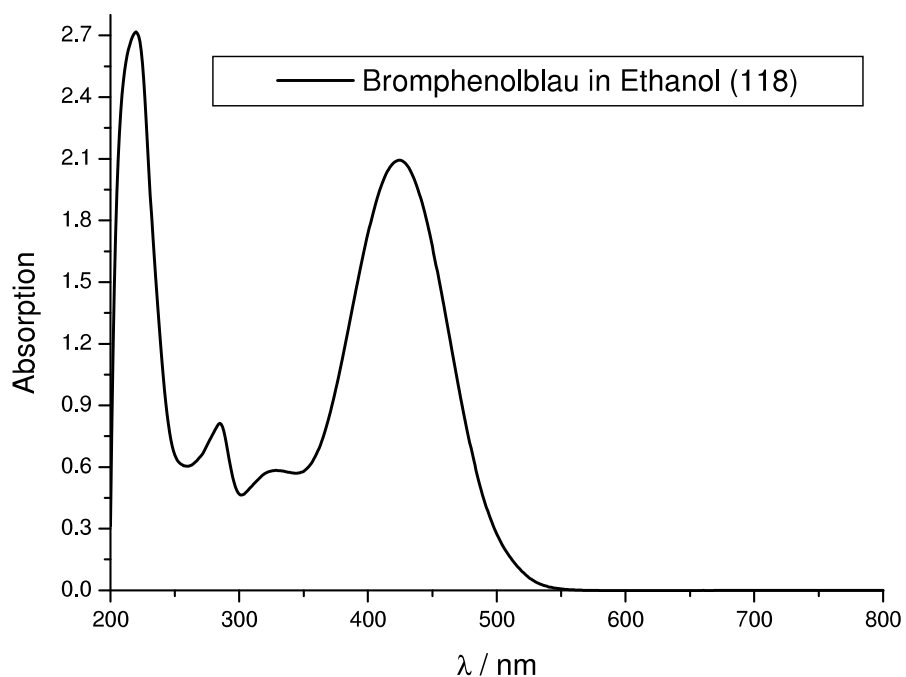


Abb. 13: UV/Vis-Spektrum von Bromphenolblau in Ethanol (vergällt mit Methylethylketon, Lösung 118).

Ein Experiment wurde auch mit Fuchsin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ ,  $M = 301,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) durchgeführt (siehe Abb. 14).

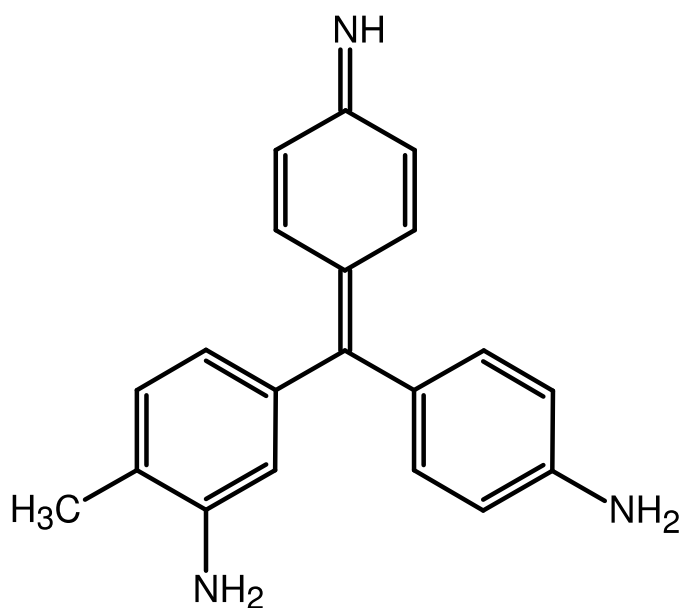


Abb. 14: Strukturformel von Fuchsin, ebenfalls ein Triphenylmethanfarbstoff.

Früher wurde Fuchsin zur Färbung von Textilien verwendet, allerdings werden wegen der geringen Lichtechtheit heute andere Farbstoffe bevorzugt. Die intensivste Absorptionsbande wird bei etwa 540 nm beobachtet, welche in der Nähe der intensivsten Absorption des Rhodamin B liegt.

## 3 Synthesen

### 3.1 Analytische Methoden

Zur Charakterisierung von mesoporösem SBA-15 wurden Röntgenpulverbeugungsdiagramme mit einem Siemens D5000-Gerät und einem Panalytical Xpert Pro-Gerät aufgenommen (beide Cu-K $\alpha$ -Strahlung:  $\lambda = 154,056$  pm; Reflexionsgeometrie). Sorptionsuntersuchungen wurden an BelsorpMAX- und BelsorpMINI-Geräten mit Stickstoff der Qualität 5.0 durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary 5000 Spektrometer aufgenommen. Elementaranalysen wurden mit einem Eurovector EA3000-Gerät durchgeführt.

### 3.2 Synthese von SBA-15

Zur Synthese von SBA-15 mit einem Porendurchmesser von ca. 6 nm<sup>[1, 2]</sup> wurden in einem Erlenmeyerkolben 600 mL Wasser und 61 mL konz. Salzsäure vorsichtig gemischt und auf 35 °C erwärmt. In einem Becherglas wurden 20 g Triblockcopolymer P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) auf ca. 60 °C erwärmt. Nachdem das P123 flüssig und klar geworden war, wurde es in den Erlenmeyerkolben gegeben. Nach etwa 16 h hatte sich das P123 vollständig gelöst und 40 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) wurden langsam zugegeben und bei 35 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in ein Teflonbehältnis überführt und 24 h bei 80 °C gealtert.

Das SBA-15 wurde abfiltriert und nach Soxhlet mit salzsaurem Ethanol extrahiert. Dazu wurden 35 mL konz. Salzsäure in 1 L Ethanol gelöst und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das extrahierte SBA-15 wurde abfiltriert und anschließend im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Einige Proben wurden außerdem kalzinieren, da nach der Extraktion noch Reste des Triblockcopolymers enthalten waren. Dazu wurde die Probe an Luft mit einer Heizrate von 1 °C·min<sup>-1</sup> auf 500 °C erhitzt und 3 h bei 500 °C gehalten. Danach wurde innerhalb von 3 h auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die Synthese von SBA-15 mit einem Porendurchmesser von ca. 9 nm<sup>[1, 2]</sup> erfolgte in ähnlicher Weise: In einem Erlenmeyerkolben wurden 240 mL Wasser und 24 mL konz. Salzsäure vorsichtig gemischt und auf 35 °C erwärmt. In einem Becherglas

wurden 8 g Triblockcopolymer P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) auf ca. 60 °C erwärmt. Nachdem das P123 flüssig und klar geworden war, wurde es in den Erlenmeyerkolben gegeben.

Nach 16 h hatte sich das P123 vollständig gelöst und 16 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) wurden langsam zugegeben und bei 35 °C 20 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Teflonbehältnisse überführt und 24 h bei 140 °C gealtert. Danach wurde wie bei SBA-15 mit 6 nm Porendurchmesser verfahren.

### 3.3 Synthese von 4-Phenylazobenzoylchlorid

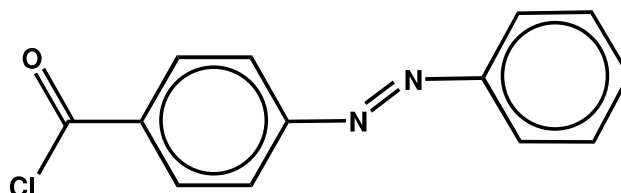


Abb. 15: Strukturformel von 4-Phenylazobenzoylchlorid.

Zur Synthese von 4-Phenylazobenzoylchlorid<sup>[3]</sup> wurden 3,00 g (13,3 mmol) 4-Phenylazobenzoessäure und 3,00 g (21,7 mmol) Kaliumcarbonat in 30 mL Thionylchlorid für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Thionylchlorid weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit 30 mL Petrolether (Siedebereich: 100 °C-140 °C) aufgenommen und kurz erhitzt. Dies wurde zweimal mit je 15 mL Petrolether (s.o.) wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden mit Eiswasser gekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde zweimal mit je 15 mL Petrolether (Siedebereich: 40 °C-60 °C) gewaschen.

Ausbeute: 2,17 g (8,87 mmol, 67 %)

### 3.4 Azobenzol-Funktionalisierung von SBA-15

Die Azobenzol-Funktionalisierung von SBA-15 erfolgte in zwei Schritten: im ersten Schritt wurden die nicht kondensierten Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit einem Alkoxysilan mit einer terminalen Aminfunktion ((3-Aminopropyl)-triethoxysilan, APTES oder (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan, APTMS) umgesetzt (siehe Abb. 16). Im zweiten Schritt wurden die Aminfunktionen mit dem zuvor beschriebenen Säurechlorid zum Säureamid umgesetzt und so die Azobenzol-Verbindung kovalent mit dem SBA-15 verbunden (siehe Abb. 17).

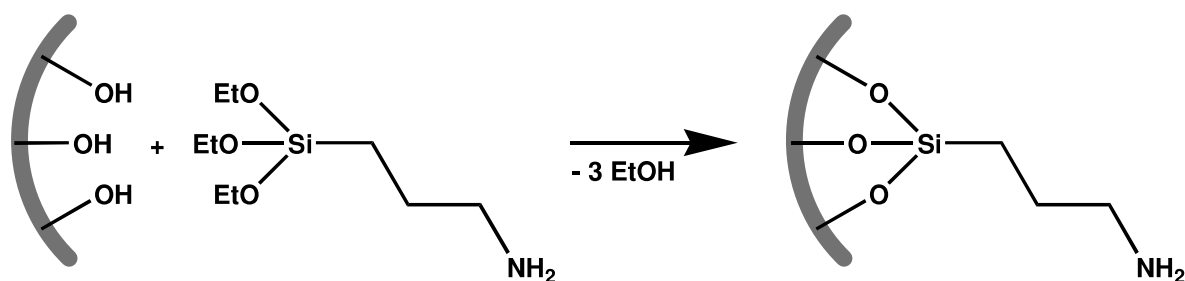


Abb. 16: Schema der Funktionalisierung der Hydroxylgruppen von SBA-15 mit (3-Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) zum PA-SBA-15 (Propylamin-SBA-15).

Um die Funktionalisierungsdichte, d. h. die Anzahl der Azobenzolmoleküle pro Fläche zu variieren, wurden bereits im ersten Schritt verschiedene Verhältnisse von Stoffmenge Alkoxysilan zu Masse SBA-15 in einem jeweils angepassten Lösungsmittelvolumen zur Reaktion gebracht. Dadurch konnte im folgenden Schritt entsprechend mehr oder weniger der Azobenzol-Verbindung verankert werden.

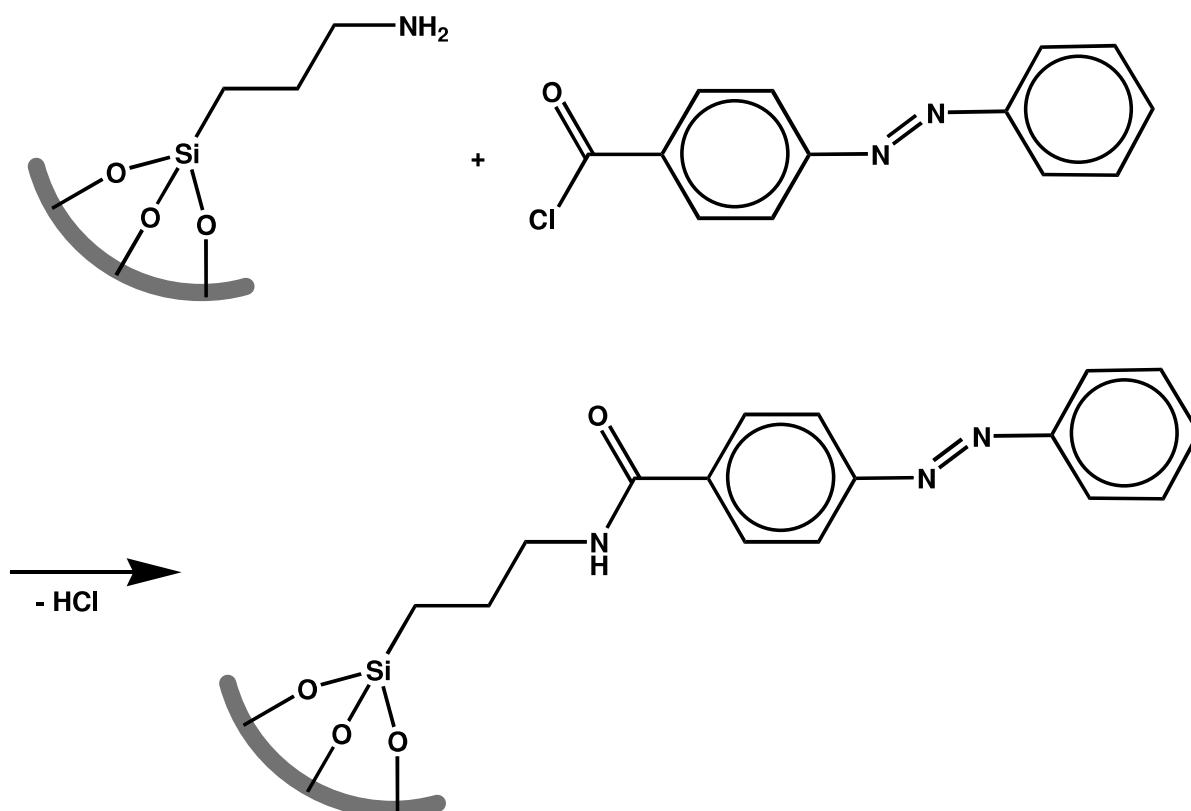


Abb. 17: Weitere Funktionalisierung von PA-SBA-15 mit 4-Phenylazobenzoylchlorid zum Azo-SBA-15.

In einer beispielhaften Synthese wurden 2,00 g SBA-15 in 50,0 mL Chloroform gegeben und 3,44 mL (14,7 mmol) (3-Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Zimmertemperatur 24 h gerührt. Außerdem wurde ein ständiger Überdruck von Argongas im Reaktionsgefäß eingestellt, damit die Hydrolyse von APTES durch Luftfeuchtigkeit vermieden wird. Im Anschluss wurde das propylaminfunktionalisierte SBA-15 (PA-SBA-15) abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Mit einer Elementaranalyse wurde der Stickstoffgehalt bestimmt und daraus der Funktionalisierungsgrad errechnet.

Zur weiteren Funktionalisierung mit der Azobenzol-Verbindung wurde PA-SBA-15 in Chloroform gerührt. Die vorgelegte Stoffmenge Stickstoff wurde errechnet und 1,2 Stoffmengenäquivalente 4-Phenylazobenzoylchlorid und 1,2 Stoffmengenäquivalente Kaliumcarbonat zugegeben. Konkret wurden 2,44 g PA-SBA-15 ( $n(\text{N}) = 4,57 \text{ mmol}$ ) in 50 mL Chloroform mit 1,35 g (5,48 mmol) 4-Phenylazobenzoylchlorid und 0,757 g (5,48 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 24 h rühren wurde

vom Kaliumcarbonat abdekantiert, das Produkt Azo-SBA-15 abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

- [1] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [2] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [3] G. H. Coleman, G. Nichols, C. M. McCloskey, H. D. Anspon, *Org. Syn.* **1945**, 25, 87.



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Azo-SBA-15

#### 4.1.1 Synthesen von Azo-SBA-15

SBA-15 wurde nach der literaturbekannten Methode hergestellt und charakterisiert (siehe Tab. 1 und Anhang Tab. 18). Abbildungen der Sorptionsisothermen finden sich im Anhang (siehe Abb. 52 bis 71). Zur Bestimmung des Porendurchmessers und für Röntgenpulverdiffraktogramme sei ebenfalls auf den Anhang verwiesen (siehe Abb. 72 und 74).

Probenbez. SBA-15	Porendurch- messer	spez. Oberfläche $a / \text{m}^2/\text{g}$	Porenvolumen $V_p / \text{cm}^3/\text{g}$
CS001E	6,2 nm	1022	1,2833
CS001C	6,2 nm	970	1,1066
CS002E	6,2 nm	1028	1,3079
CS002C	5,4 nm	975	1,1001
CS003E	6,2 nm	1029	1,3260
CS003C	5,4 nm	905	1,0707
CS008	6,2 nm	910	1,1186
CS009	6,2 nm	1000	1,1974
CS011	6,2 nm	987	1,2775
CS013	6,2 nm	1004	1,2601
CS016	8,1 nm	475	1,2631
CS017	9,2 nm	418	1,2323
CS024	8,1 nm	459	1,2495
CS025	8,1 nm	501	1,3778
G1E	6,2 nm	969	1,0928
G1C	5,4 nm	857	0,9500
G2	6,2 nm	1048	1,2125
G3	6,2 nm	1016	1,2230
G4	6,2 nm	962	1,1801
G5	6,2 nm	1004	1,2076

Tab. 1: Übersicht aller synthetisierten Chargen SBA-15 (E: ausschließlich extrahierte, C: extrahierte und calcinierte Charge). Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode ermittelt und das Porenvolumen wurde bei  $p/p_0 = 0,99$  bestimmt. Weitere Informationen im Anhang (siehe Tab. 18).

Danach erfolgte wie in Kapitel 3.4 beschrieben der erste Schritt der Funktionalisierung mit (3-Aminopropyl)-triethoxysilan zum Produkt PA-SBA-15 (Propylamino-SBA-15).

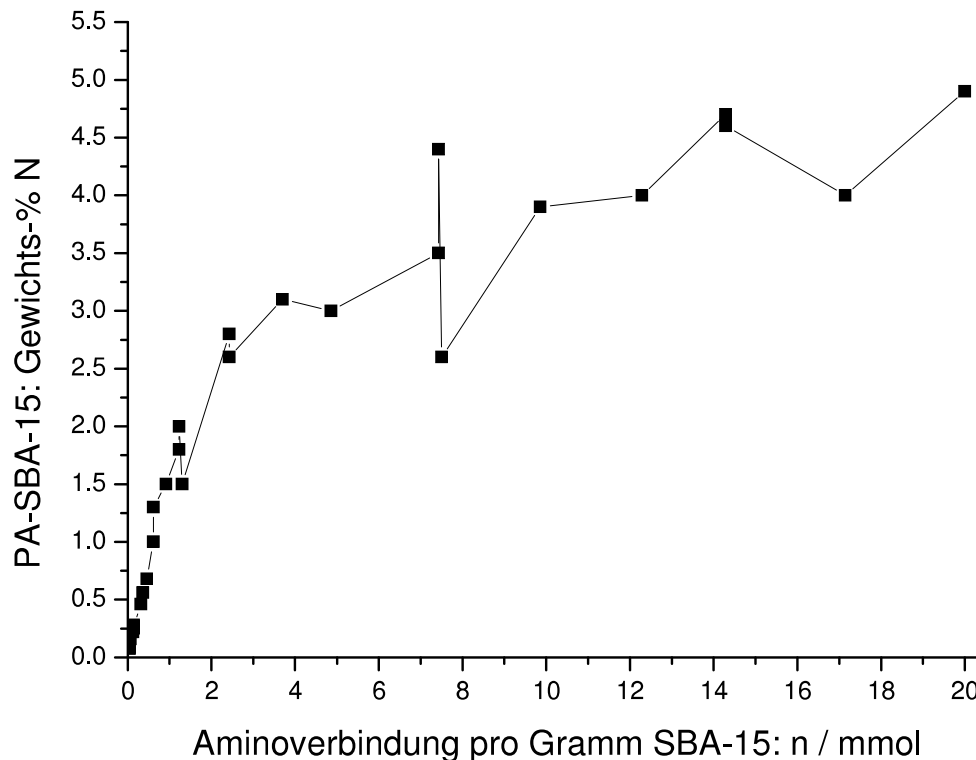


Abb. 18: Eingesetzte Stoffmenge der Aminoverbindung und resultierender Stickstoffanteil.

Bei der Synthese von PA-SBA-15 wurden verschiedene Mengen an SBA-15 in jeweils angepasstem Lösungsmittelvolumen mit APTES ((3-Aminopropyl)-triethoxysilan) oder APTMS ((3-Aminopropyl)-trimethoxysilan) umgesetzt (siehe Tab. 2). Der Stickstoffgehalt des Produkts hängt überwiegend von der eingesetzten Stoffmenge der Aminoverbindung ab. In Abbildung 18 ist zu erkennen, dass der Stickstoffanteil des Produkts bei einer Zunahme der Stoffmenge an eingesetzter Aminoverbindung immer langsamer ansteigt. Durch die vorhandene Zahl an Hydroxylgruppen ist die maximale Zahl an Aminofunktionalisierungen begrenzt und daher kommt es zu einer Sättigung mit der Aminopropylverbindung.

Probenbez. PA-SBA-15	Poren- Ø	SBA-15 m / g	Chloroform V / mL	Aminopropyl- verbindung	Aminopropylverbindung			EA % N
					n / mmol	m / g	V / mL	
CS004	6 nm	2,5	50	APTES	0,34	0,075	0,079	0,28
CS005	6 nm	2,5	50	APTES	0,36	0,080	0,084	0,27
CS006	6 nm	1,0	25	APTES	0,043	0,0095	0,010	0,079
CS007	6 nm	1,0	25	APTES	0,043	0,0095	0,010	0,089
CS012	6 nm	2,0	50	APTES	0,086	0,019	0,020	0,087
CS014	6 nm	2,0	50	APTES	0,086	0,019	0,020	0,075
CS015	6 nm	1,0	25	APTES	0,086	0,019	0,020	0,22
CS018	6 nm	1,0	25	APTES	0,36	0,080	0,084	0,56
CS019	6 nm	1,0	25	APTES	0,14	0,031	0,033	0,25
CS021A	6 nm	0,70	15	APTES	0,43	0,095	0,10	1,0
CS021B	6 nm	0,70	15	APTES	0,86	0,19	0,20	1,8
CS021C	6 nm	0,70	15	APTES	1,7	0,38	0,40	2,8
CS021D	6 nm	0,70	15	APTES	3,4	0,75	0,80	3,0
CS021E	6 nm	0,70	15	APTES	5,2	1,2	1,2	3,5
CS021F	6 nm	0,70	15	APTES	6,9	1,5	1,6	3,9
CS021G	6 nm	0,70	15	APTES	8,6	1,9	2,0	4,0
CS021H	6 nm	0,70	15	APTES	10	2,2	2,4	4,7
CS021I	6 nm	0,70	15	APTES	12	2,7	2,8	4,0
CS021K	6 nm	0,70	15	APTES	14	3,1	3,2	4,9
CS021L	6 nm	0,70	15	APTMS	5,2	0,93	0,90	4,4
CS021M	6 nm	0,70	15	APTMS	10	1,8	1,8	4,6
CS021N	6 nm	0,70	15	APTMS	0,43	0,077	0,10	1,3
CS021O	6 nm	0,70	15	APTMS	0,86	0,15	0,20	2,0
CS021P	6 nm	0,70	15	APTMS	1,7	0,30	0,30	2,6
CS022A	8 nm	0,70	15	APTES	0,043	0,0095	0,010	0,16
CS022B	8 nm	0,70	15	APTES	0,086	0,019	0,020	0,22
CS022C	8 nm	0,70	15	APTES	0,22	0,049	0,050	0,46
CS022D	8 nm	0,70	15	APTES	0,32	0,071	0,075	0,68
CS022E	8 nm	0,70	15	APTES	0,64	0,14	0,15	1,5
10224	6 nm	2,0	50	APTES	15	3,3	3,4	2,6
1152	6 nm	1,0	25	APTES	3,7	0,82	0,86	3,1
1153	6 nm	1,0	25	APTES	1,3	0,29	0,30	1,5

Tab. 2: Durchgeführte Synthesen von PA-SBA-15 mit Angabe des Porendurchmessers des eingesetzten SBA-15, der Masse des SBA-15, des Lösungsmittelvolumens und Art und Menge der Aminopropylverbindung. In der letzten Spalte ist der Stickstoffgehalt des Produktes angegeben (EA: Elementaranalyse). Weitere Informationen im Anhang (siehe Tab. 19).

Keinen Einfluss auf die Aminofunktionalisierung hat die Art der eingesetzten Aminoverbindung, zwischen APTES und APTMS waren keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Auch bei der Verwendung von SBA-15 mit unterschiedlichem Porendurchmesser wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (siehe Tab. 2). Daher ist der erste Schritt der Funktionalisierung des SBA-15 bei variablen Synthesebedingungen gut kontrollierbar.

Ausgehend vom Stickstoffgehalt von PA-SBA-15 wurde anschließend der zweite Syntheseschritt zur Herstellung des Azo-SBA-15 geplant (siehe Tab. 3).

Produkt Azo-SBA-15	Poren- Ø	PA-SBA-15 m / g	Aminofunkt. n / mmol	Chloroform V / mL	Azobenzolverbindung		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> m / g
					n / mmol	m / g	
CS004Z	6 nm	0,50	0,10	20	0,12	0,030	0,017
CS005Z	6 nm	1,0	0,19	40	0,23	0,057	0,032
CS006Z	6 nm	0,50	0,028	20	0,034	0,0083	0,0047
CS012Z	6 nm	1,0	0,062	40	0,075	0,018	0,01
CS014Z	6 nm	0,50	0,027	20	0,029	0,0072	0,0044
CS015Z	6 nm	0,50	0,080	20	0,096	0,024	0,013
CS021AZ	6 nm	0,30	0,21	10	0,26	0,063	0,036
CS021CZ	6 nm	0,30	0,60	10	0,72	0,18	0,099
CS021EZ	6 nm	0,30	0,75	10	0,90	0,22	0,12
CS022AZ	8 nm	0,30	0,043	10	0,051	0,013	0,0071
CS022BZ	8 nm	0,30	0,043	10	0,051	0,013	0,0071
CS022CZ	8 nm	0,30	0,11	10	0,13	0,031	0,018
CS022DZ	8 nm	0,30	0,15	10	0,18	0,044	0,025
CS022EZ	8 nm	0,30	0,32	10	0,39	0,094	0,053
Azo-10224	6 nm	2,44	4,6	50	5,5	1,4	0,76
Azo-1153	6 nm	1,0	1,1	25	1,3	0,31	0,15

Tab. 3: Synthesen zur Herstellung von Azo-SBA-15 mit 4-Phenylazobenzoylchlorid. Die im PA-SBA-15 enthaltene Stoffmenge Stickstoff wurde aus der Elementaranalyse ermittelt und daraus die benötigte Menge der Azobenzol-Verbindung berechnet. Weitere Informationen im Anhang (siehe Tab. 19).

Auf der Basis der im PA-SBA-15 vorhandenen Stoffmenge Stickstoff wurde die Zahl der Aminofunktionen ermittelt und daraus die benötigte Menge der Azobenzol-Verbindung berechnet (siehe Tab. 3). Wenn alle Aminofunktionen im PA-SBA-15 umgesetzt werden, sollte ein dreimal so großer Stickstoffanteil im Azo-SBA-15 bestimmt werden.

Produkt Azo-SBA-15	Poren- Ø	EA % N	EA % C	EA %H	PA-SBA-15 EA % N	Azo-SBA-15 SOLL %N	Ausbeute %
CS004Z	6 nm	0,49	5,8	2	0,28	0,84	58%
CS005Z	6 nm	0,47	5,2	2	0,27	0,81	58%
CS006Z	6 nm	0,11	2,2	1,7	0,079	0,237	46%
CS012Z	6 nm	0,2	5,1	2	0,087	0,261	77%
CS014Z	6 nm	0,2	3,4	1,5	0,075	0,225	89%
CS015Z	6 nm	0,36	5,5	2,3	0,22	0,66	55%
CS021AZ	6 nm	1,5	11	2,3	1	3	50%
CS021CZ	6 nm	3,9	19	2,7	2,8	8,4	46%
CS021EZ	6 nm	4,8	22	3,1	3,5	10,5	46%
CS022AZ	8 nm	0,19	2,8	1	0,16	0,48	40%
CS022BZ	8 nm	0,57	4,2	1	0,22	0,66	86%
CS022CZ	8 nm	0,82	5,1	1,2	0,46	1,38	59%
CS022DZ	8 nm	1,1	5,5	1,3	0,68	2,04	54%
CS022EZ	8 nm	2,3	11	1,7	1,5	4,5	51%
Azo-10224	6 nm	4,6	21	3,1	2,6	7,8	59%
Azo-1153	6 nm	3	14	2,4	1,5	4,5	67%

Tab. 4: Stickstoffgehalt und berechnete Ausbeute der Azo-SBA-15 Produkte. Der Stickstoffgehalt des PA-SBA-15 sollte sich beim Azo-SBA-15 verdreifachen. Aus den Soll- und Ist-Werten wurde die Ausbeute berechnet (EA: Elementaranalyse). Weitere Informationen im Anhang (siehe Tab. 19).

Die Funktionalisierung der Aminogruppen mit der Azobenzol-Verbindung zum Azo-SBA-15 verlief durchschnittlich mit einer Ausbeute von 50 % (siehe Tab. 4). Ein möglicher Grund für die unvollständige Umsetzung könnte die ungleichmäßige Verteilung der Moleküle mit den Aminogruppen in den Poren sein. Wenn diese z. B. an den Poreneingängen dicht beieinander liegen, können nicht alle Funktionalitäten mit einer Azobenzol-Verbindung umgesetzt werden, da der Platz zu gering ist. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, dass die Azobenzol-Verbindungen zuerst an den Poreneingängen mit den Aminogruppen reagieren und dadurch weiteren Molekülen der Weg in das Porennere erschwert oder sogar gänzlich versperrt wird. Dies wird auch durch Sorptionsuntersuchungen belegt (siehe Anhang, Abb. 73). Der Erhalt der Struktur nach den einzelnen Syntheseschritten konnte durch die Aufnahme von Röntgenpulverbeugungsdiagrammen belegt werden (siehe Anhang, Abb. 75).

Produkt Azo-SBA-15	Poren- Ø	EA % N	EA % C	EA %H	Summe EA %	PA-SBA-15 EA % N	Differenz EA % N	S / 10 <sup>19</sup> Schalter	A <sub>s</sub> m <sup>2</sup> /g	F <sub>s</sub> nm <sup>2</sup>
CS004Z	6 nm	0,49	5,8	2,0	8,29	0,28	0,21	4,51	937	20,8
CS005Z	6 nm	0,47	5,2	2,0	7,67	0,27	0,20	4,30	896	20,8
CS006Z	6 nm	0,11	2,2	1,7	4,01	0,079	0,031	0,67	931	139,7
CS012Z	6 nm	0,20	5,1	2,0	7,3	0,087	0,11	2,43	953	39,2
CS014Z	6 nm	0,20	3,4	1,5	5,1	0,075	0,13	2,69	925	34,4
CS015Z	6 nm	0,36	5,5	2,3	8,16	0,22	0,14	3,01	944	31,4
CS021AZ	6 nm	1,5	11	2,3	14,8	1,0	0,50	10,75	775	7,2
CS021CZ	6 nm	3,9	19	2,7	25,6	2,8	1,1	23,65	677	2,9
CS021EZ	6 nm	4,8	22	3,1	29,9	3,5	1,3	27,95	638	2,3
CS022AZ	8 nm	0,19	2,8	1,0	3,99	0,16	0,030	0,64	456	70,7
CS022BZ	8 nm	0,57	4,2	1,0	5,77	0,22	0,35	7,52	448	5,9
CS022CZ	8 nm	0,82	5,1	1,2	7,12	0,46	0,36	7,74	441	5,7
CS022DZ	8 nm	1,1	5,5	1,3	7,9	0,68	0,42	9,03	437	4,8
CS022EZ	8 nm	2,3	11	1,7	15	1,5	0,80	17,20	404	2,3
Azo-10224	6 nm	4,6	21	3,1	28,7	2,6	2,0	42,99	747	1,7
Azo-1153	6 nm	3,0	14	2,4	19,4	1,5	1,5	32,24	845	2,6

Tab. 5: Funktionalisierungsdichten  $F_s$  der erhaltenen Azo-SBA-15 Produkte. Diese wurde aus der spez. Oberfläche und dem Stickstoffgehalt ermittelt. Weitere Informationen im Anhang (siehe Tab. 19).

Für Azo-SBA-15 wurde aus dem Stickstoffanteil und der spezifischen Oberfläche die Funktionalisierungsdichte ermittelt (siehe Tab. 5). Wird vom Stickstoffanteil des Azo-SBA-15 der Stickstoffanteil des PA-SBA-15 subtrahiert, ergibt dies den Stickstoffanteil  $P_{Azo}$ , der den Azobenzolmolekülen zuzuordnen ist. Dieser Anteil wird pro Gramm Probe erhalten, die Anzahl der vollständigen Azobenzol-Schalter pro Gramm Azo-SBA-15  $S_m$  wird mit Gleichung 1 erhalten:

$$S_m = \frac{P_{Azo} \cdot N_A}{2 \cdot M_N} \quad (1)$$

$S_m$ : Anzahl der Azobenzol-Schalter pro Gramm Azo-SBA-15,  $P_{Azo}$ : Stickstoffanteil der Azobenzolmoleküle,  $N_A$ : Avogadrozahl,  $M_N$ : molare Masse von Stickstoff.

Der Anteil SBA-15 pro Gramm Azo-SBA-15  $P_{SBA-15}$  ist der in der Elementaranalyse nicht als Kohlenstoff, Wasserstoff oder Stickstoff bestimmte Teil der Probe. Die spezifische Oberfläche pro Gramm Azo-SBA-15  $A_m$  wird mit Gleichung 2 erhalten:

$$A_m = P_{SBA-15} \cdot a_{BET} \quad (2)$$

$A_m$ : spezifische Oberfläche pro Gramm Azo-SBA-15,  $P_{SBA-15}$ : Anteil SBA-15 an der Probe,  $a_{BET}$ : spezifische Oberfläche des eingesetzten SBA-15 nach BET.

Die Fläche  $F_s$ , die rechnerisch mit genau einem Schalter besetzt ist, kann mit Gleichung 3 erhalten werden:

$$F_s = \frac{A_m}{S_m} \quad (3)$$

$F_s$ : Fläche pro Schalter

Die Funktionalisierungsdichte ist demnach hoch, wenn die Fläche pro Schalter  $F_s$  klein ist, und niedrig, wenn die Fläche  $F_s$  groß ist. In Tabelle 5 sind für alle Azo-SBA-15-Produkte die Flächen pro Schalter angegeben. In Analogie zur Funktionalisierung von SBA-15 mit Aminogruppen wird auch hier aufgrund der begrenzten Anzahl an Hydroxylgruppen ein Grenzwert erreicht (maximale Funktionalisierungsdichte), welcher bei etwa 2 nm<sup>2</sup> pro Azobenzol-Schalter liegt.

#### 4.1.2 Charakterisierung von Azo-SBA-15 mit UV/Vis-Spektroskopie

Neben der Untersuchung der funktionalisierten Materialien mittels Stickstoff-Physisorption, Röntgendiffraktometrie und Elementaranalyse wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Mit dieser Methode kann effektiv untersucht werden, ob eine Isomerisierung der kovalent an die Oberfläche von SBA-15 gebundenen Azobenzolmoleküle möglich ist. Die *trans*- und die *cis*-Form können so hervorragend aufgrund ihrer unterschiedlichen Spektren nachgewiesen werden.

Zuerst wurde von Azo-SBA-15 ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen, das die charakteristische Intensitätsverteilung für *trans*-Azobenzol zeigt. Zur Isomerisierung wurde das Material mit bandpassgefiltertem Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt und wiederum ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Zur Re-Isomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Form wurde die Probe mit bandpassgefiltertem Licht der Wellenlänge 440 nm bestrahlt und ein Spektrum erhalten, dass dem des Ausgangszustandes entspricht (siehe Abb. 19). Die Isomerisierung der Azobenzolfunktionalitäten im Azo-SBA-15 ist daher reversibel. Die Isomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Form kann auch durch Erwärmen der Probe oder durch längere Einwirkung von Sonnenlicht erfolgen.



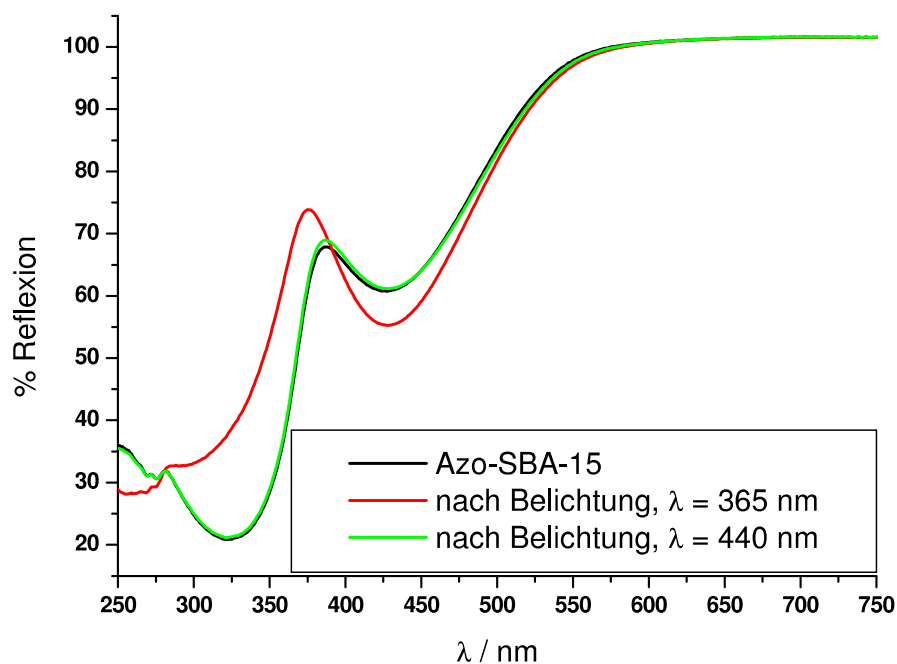


Abb. 19: Reversible Isomerisierung der Azobenzolfunktionalitäten in Azo-SBA-15 (Probe CS012Z, siehe Tab. 5).

Da die Halbwertszeit der *cis*-Form von Azobenzolmolekülen und verschiedenen Derivaten in Lösung meistens nur einige Minuten beträgt<sup>[1]</sup> und sich nur in wenigen Lösungsmitteln auf mehrere Stunden verlängern lässt, stellte sich die Frage, wie lang die Halbwertszeit der kovalent gebundenen Azobenzolmoleküle im Azo-SBA-15 ist. Bei dem zur Funktionalisierung verwendeten 4-Phenylazobenzoylchlorid beträgt die Halbwertszeit in Chloroform 1,4 h (siehe Abb. 20).

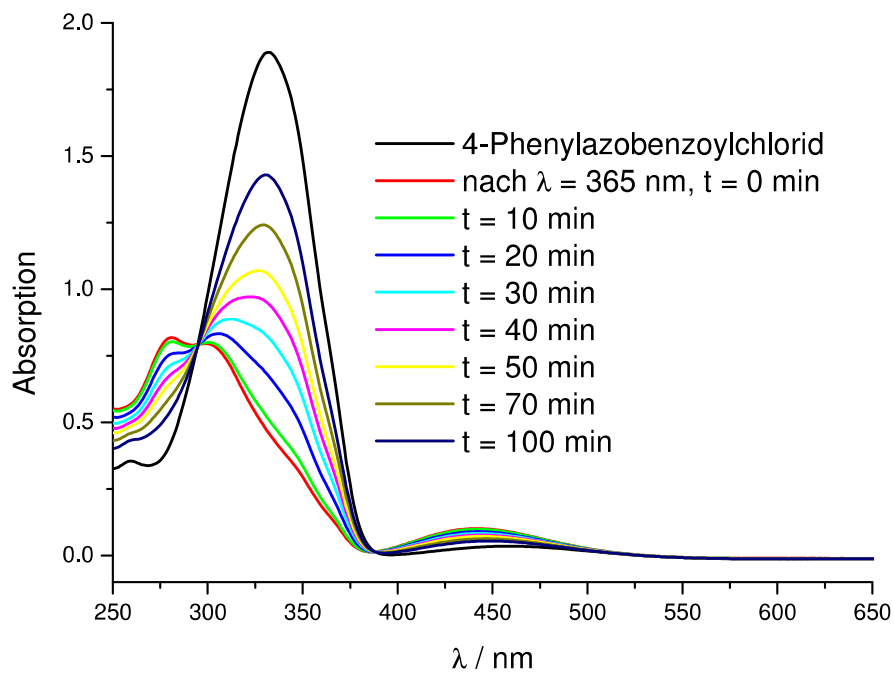


Abb. 20: UV/Vis-Spektren von 4-Phenylazobenzoylchlorid (siehe Kapitel 3.3) in Chloroform bei Zimmertemperatur, aus der Änderung der Absorption ergibt sich eine Halbwertszeit von 1,4 h.

Analog zum Versuch in Lösung wurde nach Belichtung von Azo-SBA-15 mit Licht der Wellenlänge 365 nm die Probe bei Zimmertemperatur im Dunkel des Spektrometers belassen und in regelmäßigen Zeitabständen ein Spektrum aufgenommen. Das Ergebnis belegt eindrücklich, dass die Halbwertszeit deutlich länger ist als in Lösung beobachtet und ca. 106 h beträgt (siehe Abb. 21).

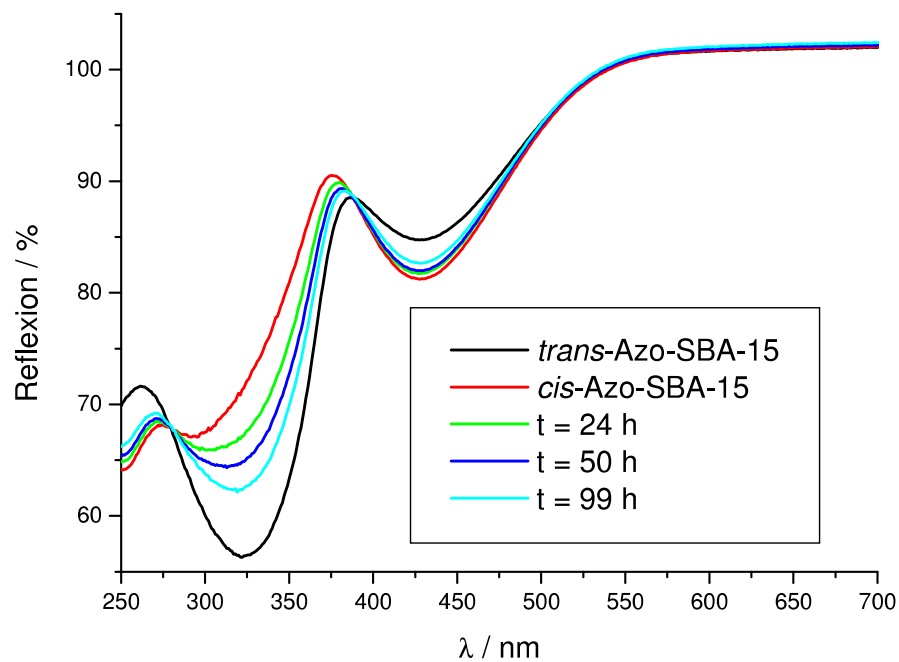


Abb. 21: Nach Belichtung von Azo-SBA-15 bei 365 nm wurde die Probe im Dunkeln belassen und regelmäßig Spektren aufgenommen. Die Halbwertszeit beträgt in diesem Falle 106 h (Probe CS005Z, siehe Tab. 5).

Die Funktionalisierung von SBA-15 mit 4-Phenylazobenzoylchlorid führt zu einer deutlich verlängerten Halbwertszeit der *cis*-Form bei gleichzeitig guter Reversibilität der Isomerisierung durch Belichtung. Untersuchungen an Proben mit unterschiedlicher Funktionalisierungsdichte und unterschiedlichem Porendurchmesser ergaben ein noch differenzierteres Bild.

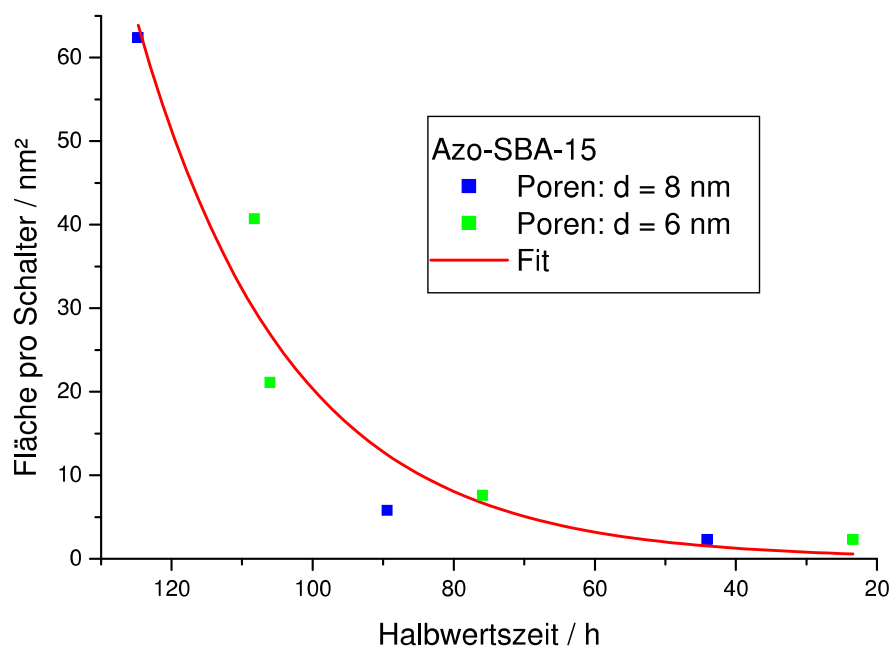


Abb. 22: Bei Azo-SBA-15 mit unterschiedlichem Porendurchmesser und unterschiedlicher Funktionalisierungsdichte wurde die Halbwertszeit der Änderung des Maximums im UV/Vis-Spektrum bei 325 nm nach Isomerisierung beobachtet.

Bei einer hohen Funktionalisierungsdichte, d. h. einer kleinen Fläche pro Schalter, ist die Halbwertszeit kürzer. Bei diesen Materialien ist auch die Änderung des UV/Vis-Spektrums nicht so ausgeprägt wie bei einer niedrigen Funktionalisierungsdichte. Die Halbwertszeit nimmt zu, wenn die Funktionalisierungsdichte abnimmt. Dabei ist der Porendurchmesser des verwendeten SBA-15 nicht von Bedeutung, dieser hat keinen Einfluss auf die Halbwertszeit (siehe Abb. 22).

[1] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.

## 4.2 Tetraalkylammoniumsalze in Azo-SBA-15-Materialien

Bei der Funktionalisierung von SBA-15 zu Azo-SBA-15 wurden neben der Schaltbarkeit der Azobenzolmoleküle auch Einflüsse auf andere Stoffe in Abhängigkeit vom Isomerisierungszustand untersucht. Hier sind die Aufnahme und die anschließende gezielte Abgabe von Stoffen von besonderem Interesse.

Tetraalkylammoniumsalze weisen wichtige Eigenschaften auf, um eine Aufnahme und Abgabe durch Azo-SBA-15 zu untersuchen: die Größe der Kationen kann durch die Länge der Alkylketten deutlich variiert werden und der ionische Charakter lässt einen Unterschied bei der Wechselwirkung mit den Azobenzolfunktionalitäten in den unterschiedlichen Isomerisierungszuständen erwarten, da sich das Dipolmoment stark ändert. Sehr wichtig ist auch die einfache quantitative Bestimmung der Tetraalkylammoniumsalze. Diese erfolgt durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen. Durch die Aufnahme der Salze in SBA-15 und Azo-SBA-15 nimmt die Konzentration in der Lösung und damit verbunden auch die Leitfähigkeit ab. Für diese Experimente muss jedoch das Lösungsmittel sorgfältig ausgewählt werden (siehe Tab. 6).

Tetrapentylammoniumbromid mit Lösungsmittel:	Konzentration mmol / L	Leitfähigkeit $\mu\text{S} / \text{cm}$	SBA-15 m / mg	Effekt nach Zugabe des SBA-15 zur Lösung
Aceton	1,56	248	51,2	Leitfähigkeit sinkt deutlich
Chloroform	1,45	0,7	-	zu geringe Leitfähigkeit
Essigsäureethylester	1,35	-	-	zu geringe Löslichkeit
Ethanol	1,38	48,3	52,4	keine Änderung
2-Propanol	1,37	20,2	50,0	keine Änderung

Tab. 6: Effekt der Zugabe von SBA-15 zu Tetrapentylammoniumbromidlösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Für die Versuche wurde Tetrapentylammoniumbromid in verschiedenen Lösungsmitteln getestet, wobei eine Voraussetzung war, dass das Lösungsmittel für nachfolgende Untersuchungen des Feststoffes im Vakuum entfernbar ist. Das ist notwendig, da ein Waschen der Probe eingelagertes Salz wieder entfernen würde und so die Ergebnisse wertlos wären. In Essigsäureethylester ist die Löslichkeit des Salzes begrenzt, so dass dieses Lösungsmittel nicht für Versuche geeignet ist, bei denen die Leitfähigkeit gemessen werden soll. In Chloroform hat sich zwar das Salz voll-

ständig aufgelöst, die Leitfähigkeit der Lösung ist aber sehr gering, so dass eine Detektion von Änderungen der Leitfähigkeit durch die Aufnahme von SBA-15 kaum erfolgt. Die Lösungen mit 2-Propanol und Ethanol weisen eine höhere Leitfähigkeit auf, allerdings kann bei der Zugabe von SBA-15 keine Veränderung beobachtet werden. Das kann daran liegen, dass die Lösung nicht in die Poren gelangt, z. B. weil die Oberflächenspannung zu groß ist. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass Kationen und Anionen nicht separiert vorliegen, sondern größere Agglomerate bilden. Diese lösen sich nach der Aufnahme durch SBA-15 weiter auf, bis wieder die Gleichgewichtsleitfähigkeit erreicht ist. Daher könnte nur bei sehr kleinen Konzentrationen oder bei der Entfernung großer Stoffmengen aus der Lösung eine Änderung der Leitfähigkeit beobachtet werden. Das Lösungsmittel Aceton führt zu einer im Vergleich hohen Leitfähigkeit der Lösung, die nach Zugabe von SBA-15 deutlich sinkt. Da dieses Lösungsmittel im Vakuum gut entfernt werden kann, wurden die Versuche mit den Tetraalkylammoniumsalzen bevorzugt darin durchgeführt.

Substanz	Bez. Probe	Konz. mmol/l	(Azo-) SBA-15	SBA-15 m / mg	Lösung $\sigma$ / $\mu\text{S/cm}$	Zugabe $\sigma$ / $\mu\text{S/cm}$	Differenz $\Delta\sigma$ / $\mu\text{S/cm}$	$\Delta\sigma$ %	EA % N
Et <sub>4</sub> NBr	2A1	2,48	G3	50,7	398	253	145	36,4%	0,88
Et <sub>4</sub> NBr	2B1	1,86	G3	52,6	318	184	134	42,1%	0,74
Et <sub>4</sub> NBr	2C1	0,93	G3	50,3	227	124	103	45,2%	0,60
Et <sub>4</sub> NBr	2D1	0,62	G3	51,3	126	63	63	50,2%	0,33
Et <sub>4</sub> NBr	2E1	0,25	G3	52,1	56	27	29	51,3%	0,19
Et <sub>4</sub> NBr	2D2	0,62	12Z	49,5	125	69	57	45,1%	0,43
Et <sub>4</sub> NBr	2D3	0,62	12Z*	50,5	121	67	54	44,3%	0,46
Et <sub>4</sub> NBr	2-11	2,51	G3	51,8	400	255	145	36,3%	0,95
Et <sub>4</sub> NBr	2-12	2,51	21AZ	50,0	408	329	79	19,4%	2,02
Et <sub>4</sub> NBr	2-13	2,51	21AZ*	50,0	403	328	75	18,6%	2,03
Et <sub>4</sub> NBr	2-14	2,51	G3	77,4	422	212	210	49,8%	0,75
Et <sub>4</sub> NBr	2-15	2,51	G3	41,9	438	286	152	34,7%	0,84
Et <sub>4</sub> NBr	2-16	2,51	G3	30,8	415	318	97	23,4%	0,91
Et <sub>4</sub> NBr	2-17	2,51	G3	22,1	410	339	71	17,3%	0,98
Et <sub>4</sub> NBr	2-18	2,51	G3	11,2	413	377	36	8,7%	0,99
Et <sub>4</sub> NBr	2-19	2,51	G3	4,7	413	400	13	3,1%	1,09
Pr <sub>4</sub> NBr	3A1	2,53	G1	53,6	370	311	59	15,9%	0,41
Pr <sub>4</sub> NBr	3B1	1,90	G3	49,8	294	245	49	16,7%	0,40
Pr <sub>4</sub> NBr	3C1	1,26	G3	52,0	209	169	40	19,1%	0,28
Pr <sub>4</sub> NBr	3D1	0,63	G3	50,0	117	93	23	20,0%	0,16
Pr <sub>4</sub> NBr	3E1	0,25	G3	51,2	52	41	11	20,7%	
Bu <sub>4</sub> NBr	4A1	2,52	G1	49,1	372	344	28	7,5%	0,28
Bu <sub>4</sub> NBr	4B1	1,89	G1	51,4	292	268	24	8,2%	0,23
Bu <sub>4</sub> NBr	4C1	1,26	G1	53,2	209	191	18	8,6%	0,17
Bu <sub>4</sub> NBr	4D1	0,63	G1	52,5	116	104	12	9,9%	0,08
Pe <sub>4</sub> NBr	5A1	0,29	G1CAL	50,7	56	52	3	5,8%	
Pe <sub>4</sub> NBr	5A2	0,29	G1CAL	100,9	56	49	7	12,2%	
Pe <sub>4</sub> NBr	5A3	0,29	G1	106,3	55	46	9	15,9%	0,28
Pe <sub>4</sub> NBr	5B1	0,15	G1	54,9	29	26	3	9,9%	0,07
Pe <sub>4</sub> NBr	5B2	0,15	G1	114,8	29	24	5	18,6%	0,14
Pe <sub>4</sub> NBr	5B3	0,15	G1CAL	55,3	29	27	3	8,8%	0,22
Pe <sub>4</sub> NBr	5C1	0,07	G1	50,5	15	14	2	9,9%	0,07
Pe <sub>4</sub> NBr	5D1	1,56	G1	51,2	248	226	22	8,9%	0,06
Pe <sub>4</sub> NBr	5E1	0,78	G1	53,9	132	123	9	6,8%	0,07
Pe <sub>4</sub> NBr	5F1	0,39	G1	52,3	71	65	6	8,2%	0,10
Pe <sub>4</sub> NBr	5G1	2,44	G1	52,6	352	334	18	5,1%	0,10

Tab. 7: Aufnahme von verschiedenen Tetraalkylammoniumsalzen (Et = Ethyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl, Pe = Pentyl) durch SBA-15 (siehe Tab. 1) und Azo-SBA-15 (siehe Tab. 5). Mit \* gekennzeichnetes Azo-SBA-15 wurde zuvor bei  $\lambda = 365$  nm belichtet. Angegeben ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  vor (Lösung) und nach (Zugabe) dem Rühren mit dem Silica-Material.

Für die in Tabelle 7 dokumentierten Versuche wurden die verschiedenen Tetraalkylammoniumsalze in Aceton gelöst und jeweils 25 mL der Lösung im Wasserbad auf 25 °C temperiert. Die Einstellungen zur Messung der Leitfähigkeit wurden nicht verändert, damit die Werte miteinander vergleichbar sind. Die angegebene Masse

SBA-15 (extrahiert bzw. extrahiert und calciniert) bzw. Azo-SBA-15 wurde hinzugegeben und die Leitfähigkeit nach dem Erreichen eines konstanten Wertes abgelesen. Anschließend wurde SBA-15 bzw. Azo-SBA-15 abfiltriert und nach dem Trocknen im Vakuum wurde der Stickstoffgehalt durch Elementaranalyse bestimmt.

Für die Versuche wurde SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 6 nm verwendet. Zu einer Lösung von Tetrapentylammoniumbromid wurde SBA-15 gegeben (5A1, extrahiert und calciniert). Die Leitfähigkeit der Lösung nahm deutlich ab, was mit einer Aufnahme durch SBA-15 erklärt werden kann. Durch Verdoppelung der Masse an SBA-15 (5A2) nahm die Leitfähigkeit um etwas mehr als das Doppelte ab. Die Verwendung von ausschließlich extrahiertem SBA-15 (5A3) führte ebenfalls zu einer vermehrten Aufnahme aus der Lösung. Eine Wiederholung der Versuche mit Lösungen halbierten Konzentration ergab die gleichen Tendenzen (5B1, 5B2, 5B3). Da SBA-15, welches sowohl extrahiert als auch calciniert wurde, etwas weniger Salz aufnimmt, wurde dieses in den folgenden Versuchen nicht mehr verwendet, sondern ausschließlich extrahiertes SBA-15. Dieses weist mehr Hydroxylgruppen an der Oberfläche auf, daher ist die Wechselwirkung mit ionischen Verbindungen erwartungsgemäß stärker, was zu einer vermehrten Aufnahme von Tetraalkylammoniumsalz in das Material führt.

Die Untersuchung einer Reihe von Lösungen steigender Konzentration bei Zugabe nahezu gleicher Massen an SBA-15 führte zu nur geringen Unterschieden bei der Aufnahme von Salz aus der Lösung (5C1, 5D1, 5E1, 5F1, 5G1), was durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes des abfiltrierten SBA-15 belegt werden konnte. Eine Abgabe des aufgenommenen Salzes ist ebenfalls möglich. Dazu wurden 20,6 mg des beladenen SBA-15 (5A3) bei 25 °C in 25 mL Aceton gegeben. Die Leitfähigkeit nahm von 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf 2,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  zu. Der Stickstoffgehalt des abfiltrierten und getrockneten SBA-15 sank von 0,28 % auf ca. 0 %. Die Aufnahme des Salzes in das SBA-15 kann daher als reversibel angesehen werden.

Um deutlichere Änderungen der Leitfähigkeit zu erreichen, wurden auch Konzentrationsreihen von Lösungen von Tetrabutylammoniumbromid (4A1, 4B1, 4C1, 4D1), Tetrapropylammoniumbromid (3A1, 3B1, 3C1, 3D1, 3E1) und Tetraethylammoniumbromid untersucht. Bei den Lösungen von Tetrabutylammoniumbromid wurde eine ähnlich ausgeprägte Änderung der Leitfähigkeit wie bei den Lösungen von Tetrapentylammoniumbromid beobachtet (etwa zwischen 5 % und 15 %). Bei



den Lösungen mit Tetrapropylammoniumbromid wird bei ähnlichen Konzentrationen eine größere Änderung von bis zu 20 % der Leitfähigkeit erreicht. Anzumerken ist, dass die Leitfähigkeit der unterschiedlichen Salze bei gleicher Konzentration jeweils ähnlich ist. Die größten Änderungen konnten bei Lösungen mit Tetraethylammoniumbromid beobachtet werden. Mit diesem Salz nimmt die Leitfähigkeit der Lösung nach Zugabe von SBA-15 um bis zu 50 % ab. Daher wurden weitergehende Versuche mit diesem Salz durchgeführt.

Statt der Konzentration der Lösung wurde die Masse des zugegebenen SBA-15 variiert (2-11, 2-14, 2-15, 2-16, 2-17, 2-18, 2-19). Dabei ergaben sich keine unerwarteten Effekte, d. h. die Masse an SBA-15 und die Änderung der Leitfähigkeit verhalten sich in etwa proportional zueinander. Dies wurde bereits bei einer Verdoppelung der Masse beobachtet (s. o., 5A1 und 5A2, 5B1 und 5B2).

Da bei Tetraethylammoniumbromid-Lösungen die größte Änderung der Leitfähigkeit zu beobachten ist, wurde mit diesen Lösungen der Einfluss einer Azobenzolfunktionalisierung untersucht. Zunächst wurde analog zu den Versuchen mit reinem SBA-15 das funktionalisierte Material (Azo-SBA-15) bei gleichen Bedingungen in die Lösung gegeben. Die Leitfähigkeit nahm etwas weniger stark ab (2D2 und 2-12) als bei den Versuchen mit SBA-15 bei gleicher Salzkonzentration in der Lösung (2D1 bzw. 2-11). Dies kann durch die geringere Anzahl an Hydroxylgruppen in den Poren des SBA-15 und durch die Hydrophobizität der Azobenzolverbindung erklärt werden. Bei weiteren Versuchen wurde Azo-SBA-15 vor der Zugabe zur Lösung bei 365 nm belichtet (2D3 und 2-13). Dadurch lagen die Azobenzolfunktionalitäten in der *cis*-Form vor. Dabei konnte allerdings kein signifikanter Unterschied zur *trans*-Form festgestellt werden, die Aufnahme von Tetraethylammoniumbromid aus der Lösung war nur etwas geringer. Der Unterschied zwischen den beiden isomeren Formen des Azobenzolmoleküls führte nicht zu einem beobachtbaren Effekt.

Da die Azobenzolfunktionalisierung keinen Einfluss auf die Aufnahme von Tetraalkylammoniumsalzen zeigte, wurde überprüft, ob das Salz einen Einfluss auf die Isomerisierung der Azobenzolfunktionalitäten hat. Dieses wurde durch die Aufnahme von UV/Vis-Spektren überprüft. In Analogie zu Azo-SBA-15 wurde das mit Salz beladene Azo-SBA-15 belichtet und ebenfalls die Halbwertszeit der *cis*-Form ermittelt.

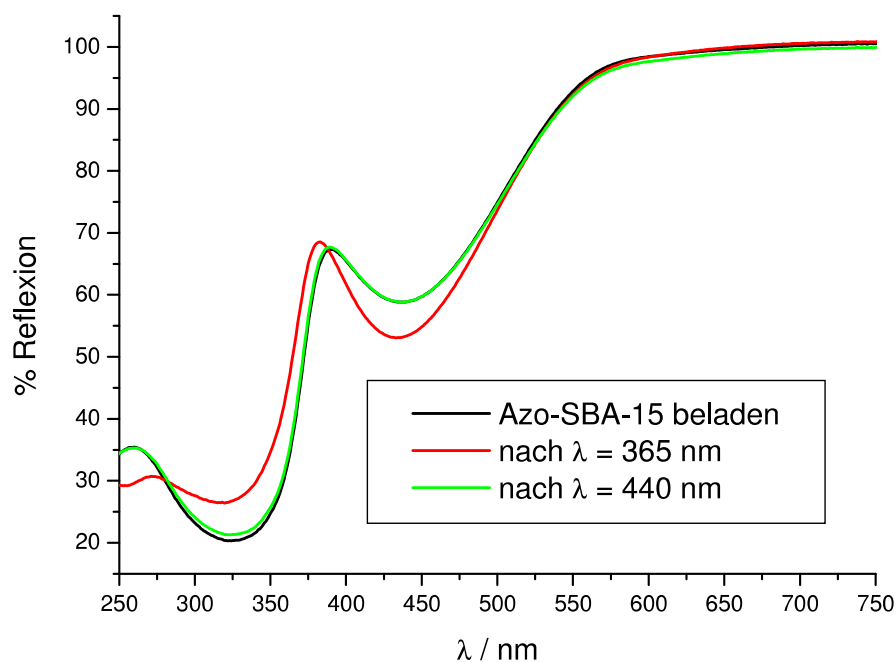


Abb. 23: Mit  $\text{Et}_4\text{NBr}$  beladenes Azo-SBA-15 (2-12) wurde analog zu Azo-SBA-15 belichtet und UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

Die Isomerisierung des beladenen Azo-SBA-15 erfolgt analog zu unbeladenem Azo-SBA-15 (siehe Abb. 23). Der Schaltvorgang ist ebenfalls vollständig reversibel. D. h. durch die Beladung mit Salz wird die Isomerisierbarkeit von Azo-SBA-15 nicht beeinflusst. Die Halbwertszeit der *cis*-Form wird dagegen verringert und nahm von z. B. 76,1 h (CS021AZ) auf 58,4 h (2-12) ab, also um etwa ein Viertel der Zeit. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Salz in den Poren dafür sorgt, dass vermehrt intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, die eine Isomerisierung zur *trans*-Form beschleunigen. Da nur Effekte des Salzes auf die Azobenzolfunktionalitäten und nicht umgekehrt beobachtet wurden, wurden keine weiteren Versuche mit Tetraalkylammoniumsalzen durchgeführt.

## 4.3 Experimente mit Farbstoffen

### 4.3.1 Wechselwirkung von Rhodamin B mit SBA-15 und Azo-SBA-15

Neben den Effekten des Azo-SBA-15 auf Tetraalkylammoniumsalze wurden auch die Wechselwirkungen mit verschiedenen Farbstoffen untersucht. Die eingesetzten Farbstoffe können sowohl qualitativ als auch quantitativ leicht UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Farbstoff Rhodamin B hat ionischen Charakter und zusätzlich polare funktionelle Gruppen, so dass auf Grund des sich ändernden Dipolmoments unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkungen mit *trans*- und *cis*-Azo-SBA-15 erwartet werden. Vor den Experimenten wurde die Aufnahme von Rhodamin B durch SBA-15 ohne Funktionalisierung untersucht. Zu einer Lösung von Rhodamin B wurde SBA-15 gegeben und nach dem Rühren der Feststoff wieder abfiltriert. Dabei wurde die Aufnahme bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von Rhodamin B untersucht (siehe Tab. 8).

Lösung	c / mM	n / mol in V = 5 mL	m / mg in V = 5 mL
CR7	9,5	$4,75 \cdot 10^{-5}$	22,75
CR1	5	$2,50 \cdot 10^{-5}$	11,98
CR6	2,5	$1,25 \cdot 10^{-5}$	5,99
CR4	1,5	$7,50 \cdot 10^{-6}$	3,59
CR3	1	$5,00 \cdot 10^{-6}$	2,40
CR2	0,5	$2,50 \cdot 10^{-6}$	1,20
CR5	0,3	$1,50 \cdot 10^{-6}$	0,72

Tab. 8: Rhodamin B-Lösungen in Ethanol

Von den Lösungen in Ethanol (CRX) wurden jeweils 5 mL mit etwa 20 mg SBA-15 zusammen für 15 min gerührt. Danach wurde der Feststoff wieder abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Für den Feststoff wurde jeweils mit einer Elementaranalyse der Stickstoffgehalt bestimmt, um so das aufgenommene Rhodamin B quantitativ zu bestimmen.

Probe	SBA-15 m / mg	SBA-15	Lösung	t / min	T / °C	EA % N	Rhodamin B n / mol/g	Aufnahme %
CR1	20,7	CS001C	CR1	15	25	0,159	$5,67 \cdot 10^{-5}$	4,8
CR2	20,4	CS001C	CR2	15	25	0		
CR3	20,4	CS001C	CR3	15	25	0		
CR4	20,8	CS001C	CR4	15	25	0		
CR5	20,7	CS001C	CR5	15	25	0		
CR6	21,6	CS001C	CR6	15	25	0,109	$3,89 \cdot 10^{-5}$	6,9
CR1-30	21,8	CS001C	CR1	15	30	0,173	$6,17 \cdot 10^{-5}$	5,6
CR2-30	22,5	CS001C	CR2	15	30	0		
CR3-30	21,3	CS001C	CR3	15	30	0,084	$2,99 \cdot 10^{-5}$	12,9
CR4-30	20,9	CS001C	CR4	15	30	0		
CR5-30	20,4	CS001C	CR5	15	30	0		
CR6-30	20,9	CS001C	CR6	15	30	0		
CR1-40	22,1	CS001C	CR1	15	40	0,048	$1,71 \cdot 10^{-5}$	1,5
CR2-40	22,2	CS001C	CR2	15	40	0		
CR3-40	21,5	CS001C	CR3	15	40	0		
CR4-40	20,9	CS001C	CR4	15	40	0		
CR5-40	21,0	CS001C	CR5	15	40	0		
CR6-40	20,2	CS001C	CR6	15	40	0		
CR1-50	20,4	CS001C	CR1	15	50	0,157	$5,60 \cdot 10^{-5}$	4,7
CR2-50	21,3	CS001C	CR2	15	50	0		
CR3-50	20,1	CS001C	CR3	15	50	0		
CR4-50	22,1	CS001C	CR4	15	50	0		
CR5-50	20,2	CS001C	CR5	15	50	0		
CR6-50	20,9	CS001C	CR6	15	50	0		
CR1-E25	21,6	CS001E	CR1	15	25	0,185	$6,60 \cdot 10^{-5}$	5,9
CR6-E25	21,8	CS001E	CR6	15	25	0		
CR4-E25	21,2	CS001E	CR4	15	25	0,067	$2,39 \cdot 10^{-5}$	6,8
CR3-E25	21,7	CS001E	CR3	15	25	0		
CR1-825	20,1	CS017	CR1	15	25	0,111	$3,96 \cdot 10^{-5}$	3,3
CR6-825	20,4	CS017	CR6	15	25	0,064	$2,28 \cdot 10^{-5}$	3,8
CR4-825	21,1	CS017	CR4	15	25	0		
CR3-825	20,8	CS017	CR3	15	25	0		

Tab. 9: Aufnahme von Rhodamin B durch SBA-15 aus ethanolischer Lösung.

Bei den Lösungen konnte trotz Färbung des abfiltrierten Feststoffes nur in wenigen Fällen Stickstoff in der Substanz nachgewiesen werden (siehe Tab. 9). Einerseits ist das Analysegerät nicht für den Nachweis geringster Mengen geeignet, andererseits wurde nicht viel Rhodamin B durch SBA-15 aufgenommen. Meistens wurde nur bei der konzentriertesten Lösung Stickstoff nachgewiesen. Die jeweils berechnete Aufnahme von Rhodamin B aus der Lösung betrug zwischen 1 % und 5 %. Eine Erhö-

hung der Temperatur von 25 °C bis zur Verdoppelung auf 50 °C zeigte keinen Effekt. Ebenso wurde bei der Farbstoffaufnahme kein Unterschied zwischen extrahiertem SBA-15 und zusätzlich noch calciniertem SBA-15 festgestellt. Auch die Verwendung von SBA-15 mit größerem Porendurchmesser (9 nm im Gegensatz zu 6 nm) beeinflusste die Aufnahme nicht. Die Auswertung der Sorptionsmessungen von Proben mit aufgenommenen Farbstoffmolekülen (CR1, CR6, CR1-30, CR3-30) zeigte keine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche, des Porendurchmessers und des Porenvolumens.

Um Effekte auf die Farbstoffaufnahme zu beobachten sind die bisher verwendeten Lösungen (CRX) nicht geeignet, da der Farbstoff nur in geringen Mengen aufgenommen wurde. Daher wurde im nächsten Schritt versucht, die Farbstoffmenge im Silica-Material zu erhöhen.

Mit Ethanol lassen sich keine Lösungen herstellen, die deutlich höher konzentriert sind, da die Löslichkeit von Rhodamin B in diesem Lösungsmittel zu gering ist. Daher wurden höher konzentrierte Lösungen in Chloroform hergestellt (HX, siehe Tab. 10).

Lösung	Einwaage / mg	V / mL	n / mol	c / mol/L
H0,5	12,2	50	$2,546 \cdot 10^{-5}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$
H1	24,1	50	$5,031 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
H2	47,9	50	$9,999 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$
H5	120,6	50	$2,517 \cdot 10^{-4}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$

Tab. 10: Lösungen von Rhodamin B in Chloroform.

Die Versuche wurden analog zu den vorherigen Versuchen durchgeführt. Jeweils 5 mL der Farbstofflösung wurden mit etwa 20 mg SBA-15 für 15 min gerührt, der Feststoff anschließend abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Probe	SBA-15 m / mg	SBA-15	Lösung	t / min	T / °C	EA % N	Rhodamin B n / 10 <sup>-4</sup> mol/g	Aufnahme Anteil
H0,5-1	20,0	G1	H0,5	15	35	0,461	1,64	1,40
H0,5-2	22,1	G1	H0,5	15	25	0,439	1,56	1,47
H0,5-3	21,7	G1	H0,5	15	45	0,441	1,57	1,45
H0,5-4	20,4	CS017	H0,5	15	25	0,341	1,21	1,03
H0,5-5	20,8	CS017	H0,5	15	35	0,409	1,46	1,28
H0,5-6	22,7	CS017	H0,5	15	45	0,383	1,36	1,30
H1-1	20,2	G1	H1	15	25	0,703	2,50	1,14
H1-2	21,3	G1	H1	15	25	0,683	2,43	1,16
H1-3	21,1	G1	H1	15	25	0,717	2,55	1,22
H1-4	20,2	G1	H1	15	25	0,718	2,56	1,17
H1-5	21,1	G1	H1	15	35	0,705	2,51	1,20
H1-6	20,7	G1	H1	15	45	0,735	2,62	1,23
H1-7	21,9	CS017	H1	15	25	0,572	2,04	0,98
H1-8	20,9	CS017	H1	15	35	0,610	2,17	1,01
H1-9	22,1	CS017	H1	15	45	0,613	2,18	1,07
H2-1	21,2	G1	H2	15	25	1,032	3,68	0,94
H2-2	20,9	G1	H2	15	35	1,046	3,73	0,95
H2-3	20,5	G1	H2	15	45	1,177	4,20	1,07
H2-4	20,7	CS017	H2	15	25	0,592	2,11	0,48
H2-5	21,8	CS017	H2	15	35	0,740	2,64	0,65
H2-6	22,4	CS017	H2	15	45	0,749	2,67	0,68
H5-1	21,1	G1	H5	15	25	1,351	4,82	0,52
H5-2	22,2	G1	H5	15	35	1,386	4,94	0,57
H5-3	21,4	G1	H5	15	45	1,473	5,25	0,59
H5-4	21,4	CS017	H5	15	25	0,912	3,25	0,32
H5-5	21,9	CS017	H5	15	35	0,987	3,52	0,36
H5-6	21,6	CS017	H5	15	45	1,027	3,66	0,38

Tab. 11: Aufnahme von Rhodamin B aus Lösungen in Chloroform durch SBA-15.

Bei kleinen Konzentrationen (H0,5, H1) macht die Genauigkeit der Elementaranalyse Probleme. Auf Basis der Analysen ergaben sich Farbstoffmengen in SBA-15, die größer waren, als in Lösung vorgelegt. Die Daten können daher nur für die Beschreibung von Tendenzen genutzt werden (siehe Tab. 11).

Bei steigender Konzentration (H2) konnte beobachtet werden, dass SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 9 nm weniger Rhodamin B aufnimmt als SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 6 nm. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass der Farbstoff in die Poren eingelagert wurde und mit den Hydroxylgruppen wechselwirkt. Bei größerem Porendurchmesser steht eine geringere spezifische Oberfläche zur Verfügung und somit weniger Hydroxylgruppen. Dieser Trend setzt sich bei noch höherer Konzentration fort (H5).

Die Erhöhung der Temperatur während der Aufnahme des Rhodamin B zeigte nur geringe Unterschiede, die angesichts der Verlässlichkeit der berechneten Aufnahme vernachlässigbar sind (z. B. H5-4 bis 6).

In dieser Versuchsreihe (H) konnte einerseits festgestellt werden, dass die Bestimmung der aufgenommenen Menge Rhodamin B mit einer Elementaranalyse nicht befriedigend ist, andererseits wurde eine Vorgehensweise gefunden, die messbare Unterschiede ergibt. Die Parameter Lösungsmittel und Konzentration von Rhodamin B, Zeit und Temperatur des gemeinsamen Rührens und Menge von SBA-15 konnten so aufeinander abgestimmt werden, dass Einflüsse beobachtbar wurden. Auf diese Weise konnte der Unterschied, den eine Änderung des Porendurchmessers von SBA-15 hervorruft, belegt werden. Die durch den Einfluss der Azobenzolfunktionalisierung von SBA-15 erwarteten Änderungen der Aufnahme von Rhodamin B sind vermutlich geringer als der Einfluss des Porendurchmessers. Daher wurden in den weiteren Versuchen geringere Konzentrationen gewählt. Der quantitative Nachweis des in der Lösung verbliebenen Farbstoffes erfolgte mittels UV/Vis-Spektroskopie, zunächst an den weniger konzentrierten Rhodamin B-Lösungen (A bis M, siehe Abb. 24).

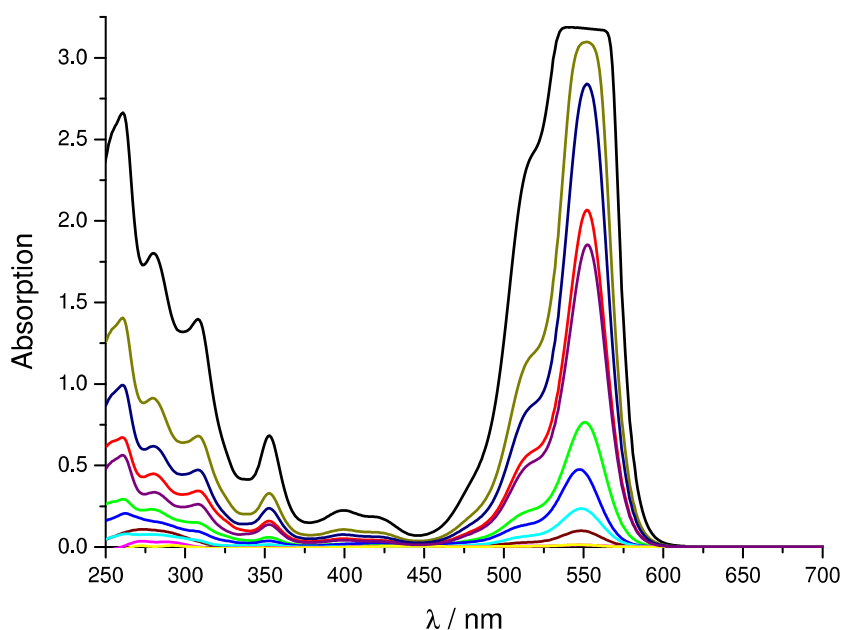


Abb. 24: UV/Vis-Spektren verschiedener Konzentrationen von Rhodamin B in Chloroform. Konzentrationsbereich von 100  $\mu\text{M}$  bis 0,16  $\mu\text{M}$ .

Um die verbleibende Konzentration der Lösung nach der Aufnahme durch SBA-15 bestimmen zu können, wurden die Werte der Absorption bei 353 nm über der Konzentration aufgetragen und so eine Gerade zur Bestimmung der Konzentration aus der Absorption erhalten (siehe Abb. 25).

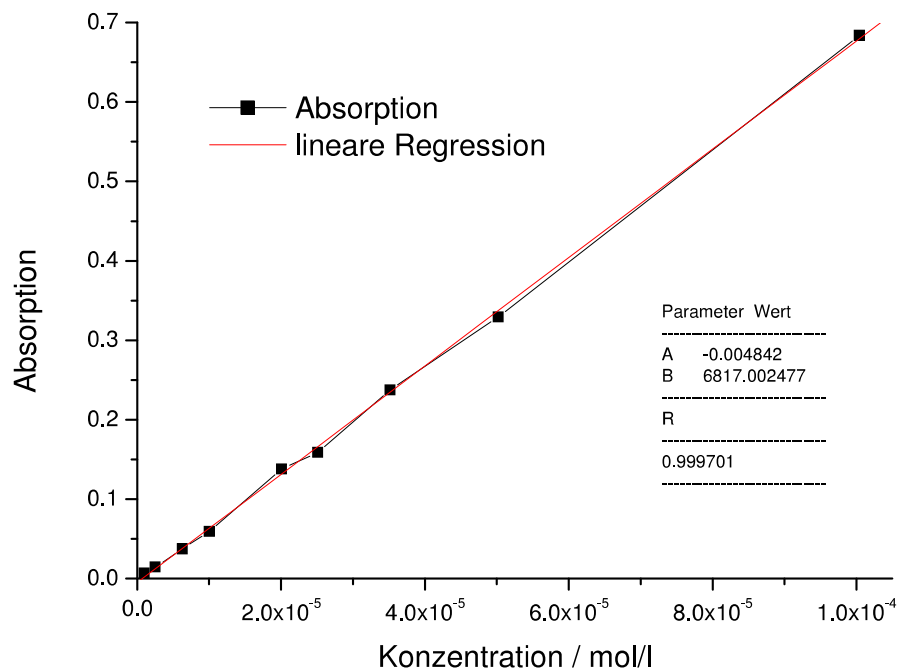


Abb. 25: Lineare Regression der Konzentrationsreihe von Rhodamin B.

Die Gleichung zur Beschreibung der Geraden  $y = -0,004842 + 6817 x$  wurde trotz leichter Abweichung verwendet. Der Achsenabschnitt sollte bei  $a = 0$  liegen.

Zunächst wurde wiederum nicht funktionalisiertes SBA-15 in jeweils 10 mL der Rhodamin B-Lösung gerührt. Außerdem wurde getestet, ob ein längeres Rühren zu einer höheren Aufnahme führt (siehe Tab. 12).



Ver- such	Rhodamin B c / 10 <sup>-5</sup> mol/L	Probe SBA-15	SBA-15 m / mg	Rühren t / min	Belich- tung	Abs. nachher	Konzentration nachher
R10	2,51	003E	14,0	über Nacht	-	0,069	9,97·10 <sup>-7</sup>
R11	2,51	003E	100,6	über Nacht	-	0,016	2,32·10 <sup>-7</sup>
R12	2,51	003E	19,4	145	-	0,073	1,07·10 <sup>-6</sup>
R13	2,51	003E	19,9	220	-	0,107	1,56·10 <sup>-6</sup>
R14	2,51	003E	21,4	15	-	0,033	4,81·10 <sup>-7</sup>
R15	2,51	003E	20,0	34	-	0,037	5,35·10 <sup>-7</sup>
R16	2,51	003E	20,4	62	-	0,076	1,11·10 <sup>-6</sup>
R17	5,02	003E	20,5	63	-	0,079	1,16·10 <sup>-6</sup>
R18	3,51	003E	19,5	60	-	0,090	1,31·10 <sup>-6</sup>
R19	5,02	005Z	20,8	15	-	0,019	2,71·10 <sup>-7</sup>
R20	5,02	022EZ	20,8	15	-	0,145	2,10·10 <sup>-6</sup>
R22	5,02	005Z	19,7	15	365 nm	0,032	4,65·10 <sup>-7</sup>
R23	5,02	022EZ	20,8	15	365 nm	0,253	3,68·10 <sup>-6</sup>
R24	5,02	021EZ	19,6	15	-	0,552	8,03·10 <sup>-6</sup>
R25	5,02	021EZ	19,0	15	365 nm	0,614	8,93·10 <sup>-6</sup>
R26	5,02	022EZ	18,4	15	-	0,244	3,55·10 <sup>-6</sup>
R27	5,02	022EZ	18,6	15	365 nm	0,135	1,96·10 <sup>-6</sup>
R28	5,02	008	20,7	15	-	0,019	2,70·10 <sup>-7</sup>
R30	5,02	016	20,0	15	-	0,022	3,15·10 <sup>-7</sup>

Tab. 12: Bestimmung der verbliebenen Rhodamin B-Konzentration aus den UV/Vis-Daten.

Die Bestimmung der Konzentration nach dem Rühren konnte ohne Probleme durchgeführt werden. Eine Verlängerung der Rührzeit führte nicht zu einer erhöhten Aufnahme (R 10 bis R 18). Die Werte liegen unabhängig von der Zeit im gleichen Bereich. Daher wurde bei den folgenden Versuchen weiterhin für jeweils 15 min gerührt. Bei höheren Konzentrationen (R 17, R 18) wurde keine signifikante Änderung der in Lösung verbleibenden Konzentration festgestellt. Trotz dieses Resultats wurde die Aufnahme von Rhodamin B durch funktionalisiertes Azo-SBA-15 untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass *trans*-Azo-SBA-15 weniger Rhodamin B aufnimmt. Dies kann durch die geringere Zugänglichkeit der Poren (vergl. Sorptionsuntersuchungen) begründet werden. Zur Untersuchung von *cis*-Azo-SBA-15 wurde das Azo-SBA-15-Material auf einem Uhrglas flach verteilt und für 15 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet. Nach kurzem Durchmischen wurde das Pulver wiederum flach verteilt und weitere 15 min belichtet. Im Anschluss wurde wie bei den Experimenten zuvor verfahren. Es ergab sich, dass *cis*-Azo-SBA-15 etwas weniger Rhodamin B als *trans*-Azo-SBA-15 aus den Lösungen aufnimmt. Bei den Silica-Materialien kann von SBA-15 über *trans*-Azo-SBA-15 zu *cis*-Azo-SBA-15 eine stetige Abnahme der Aufnahme beobachtet werden (R 28, R 24, R 25; R 30, R 20, R 23 und R 19, R 22; siehe Abb. 26).

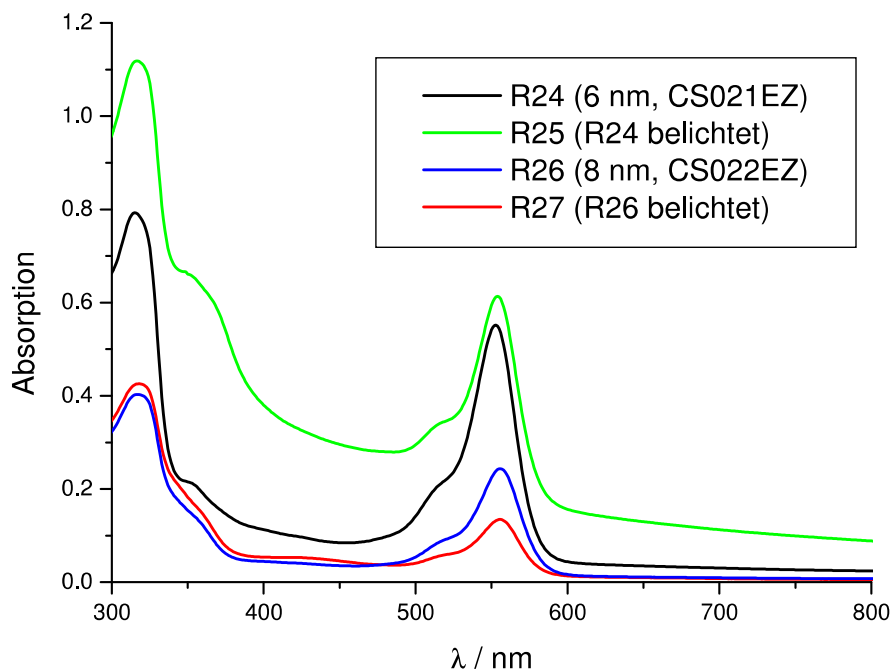


Abb. 26: UV/Vis-Spektren der verbliebenen Lösungen nach Aufnahme des Rhodamin B durch *trans*- und *cis*-Azo-SBA-15. Der Untergrund der Messungen variiert stark.

Von dieser Systematik werden auch Abweichungen bei den Versuchen R 30, R 26 und R 27 beobachtet. Als mögliche Fehlerquelle kommt z. B. das Auskristallisieren des Farbstoffes auf dem Filter in Betracht. Zudem variiert der Untergrund der UV/Vis-Spektren. Eine Erhöhung kann durch nicht abfiltrierte Azo-SBA-15-Partikel hervorgerufen werden, die zu Reflexionen führen. Im Ergebnis erscheint dann die Absorption durchgängig höher (R 25). Um verlässliche Aussagen treffen zu können, wurden auch die verbliebenen Feststoffe UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

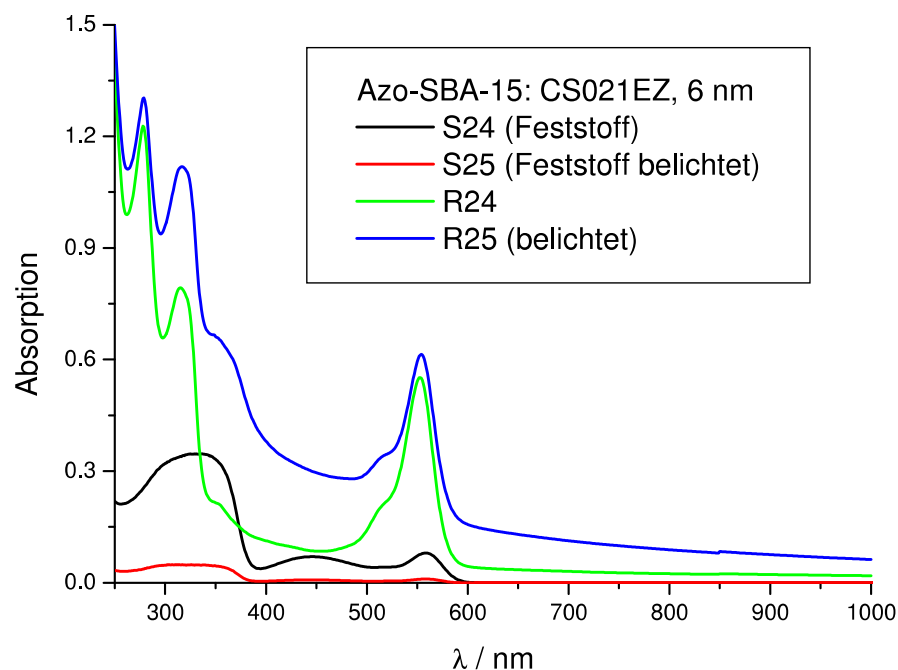


Abb. 27: UV/Vis-Spektren der Lösungen und der Feststoffe nach Aufnahme des Rhodamin B durch *trans*- und *cis*-Azo-SBA-15. Die Reflexionsspektren der Feststoffe (S 24 und S 25) wurden dazu in Absorptionsspektren umgerechnet.

Die von den Lösungen (R) abfiltrierten Feststoffe (S) weisen komplementäre Ergebnisse bezüglich der Farbstoffaufnahme auf (siehe Abb. 27). Die Lösung nach dem Rühren mit belichtetem Azo-SBA-15 hat eine höhere Farbstoffkonzentration (R 25) als bei unbelichtetem Azo-SBA-15. Dazu passend weist der abfiltrierte Feststoff (S 25) einen geringeren Farbstoffgehalt auf. Um die Verlässlichkeit der Interpretation der Spektren der Feststoffe zu überprüfen, wurden Spektren von Rhodamin B und der Azobenzolverbindung getrennt und als Gemisch aufgenommen (siehe Abb. 28).

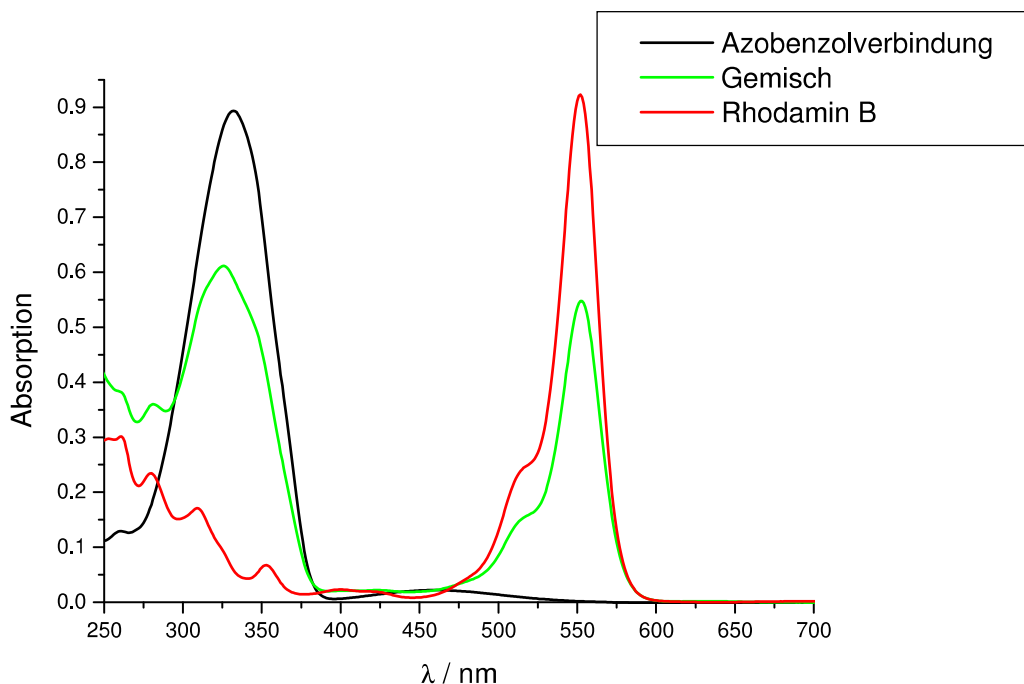


Abb. 28: UV/Vis-Spektren von 4-Phenylazobenzoylchlorid, Rhodamin B und einem Gemisch beider Verbindungen, jeweils in Chloroform gelöst.

In den abfiltrierten Feststoffen von Azo-SBA-15 nach Aufnahme von Rhodamin B können Wechselwirkungen, die sich auf das UV/Vis-Spektrum auswirken, ausgeschlossen werden. Die Spektren der einzelnen Verbindungen in Lösung weisen Absorptionsbanden an unterschiedlichen Positionen auf, die sich bei einer Vermischung lediglich in der Intensität verändern. Die Form und die Lage der Banden bleiben im Wesentlichen erhalten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass *cis*-Azo-SBA-15 weniger Rhodamin B aufnimmt als *trans*-Azo-SBA-15. Dieses wiederum nimmt weniger Rhodamin B auf als nicht funktionalisiertes SBA-15. Durch die Funktionalisierung werden einige Poren für Rhodamin B unzugänglich, was das Aufnahmevermögen verringert. Durch das Schalten der Azobenzolfunktionalitäten werden die abstoßenden Wechselwirkungen offenbar vergrößert, so dass wiederum weniger Rhodamin B aufgenommen werden kann. Bei den nächsten Experimenten soll die Selektivität von Azo-SBA-15 in Bezug auf ein Gemisch aus Rhodamin B und Patentblau V untersucht werden.

### 4.3.2 Patentblau V und Azo-SBA-15

Als weiterer Farbstoff wurde Patentblau V auf die Wechselwirkungen mit SBA-15 und Azo-SBA-15 untersucht. Bei den Versuchen mit Rhodamin B hat sich herausgestellt, dass durch die Funktionalisierung von SBA-15 wesentlich weniger von dem Farbstoff aufgenommen wird. Daher wurde nun versucht, zunächst Patentblau V in das Material aufzunehmen um danach die Azobenzolfunktionalisierung durchzuführen.

Zunächst wurde in der beschriebenen Vorgehensweise PA-SBA-15 hergestellt: In 20 mL Chloroform wurden 999,2 mg SBA-15 ( $G_2$ ,  $a = 1048 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d = 6,18 \text{ nm}$ ) mit 34  $\mu\text{L}$  3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) für 24 h gerührt, abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das resultierende PA-SBA-15 ( $G_2\text{PA}_1$ ) enthielt elementaranalytisch 0,14 % Stickstoff. Daraus kann abgeschätzt werden, dass in 20 mg der Probe  $G_2\text{PA}_1$  eine Stoffmenge von  $1,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  Stickstoff enthalten ist, dies entspricht 2,3 mg Patentblau V. Im Anschluss wurden 20,1 mg  $G_2\text{PA}_1$  mit 10 mL einer Patentblau V-Lösung (23,4 mg Patentblau V in 100 mL Chloroform) über Nacht gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat war farblos. Anschließend wurde mit 4-Phenylazobenzoylchlorid im Überschuss funktionalisiert (10 mg  $G_2\text{PA}_1$  mit eingelagertem Patentblau V, 4,2 mg 4-Phenylazobenzoylchlorid und 4,2 mg Kaliumcarbonat in 15 mL Chloroform über Nacht rühren, abfiltrieren, mit Chloroform waschen und im Vakuum trocknen). Vom so funktionalisierten Material ( $G_2\text{PA}_1\text{Z}$ ) wurden 2,4 mg mit 10 mL VE-Wasser für 40 min gerührt ( $G_2\text{A}$ ). Weitere 2,4 mg wurden mit UV-Licht ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) für 10 min bestrahlt und anschließend im Dunkeln mit 10 mL VE-Wasser für 40 min gerührt ( $G_2\text{B}$ ). Das Filtrat nach Bestrahlung ( $G_2\text{B}$ ) enthält etwas weniger Patentblau als das ohne Bestrahlung ( $G_2\text{A}$ , siehe Abb. 29).

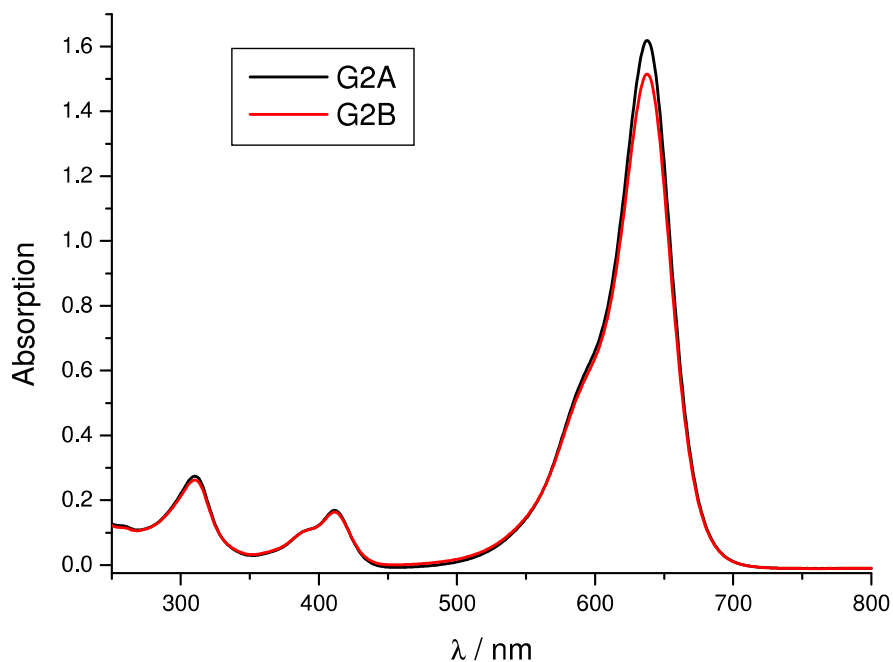


Abb. 29: UV/Vis-Spektren von Patentblau V in Wasser. Der Farbstoff wurde ohne (G2A) und nach Belichtung (G2B) aus Azo-SBA-15 freigesetzt.

Hier konnte gezeigt werden, dass auch nach der Farbstoffaufnahme durch PA-SBA-15 die Funktionalisierung zum Azo-SBA-15 erfolgreich durchgeführt werden kann. Anschließend konnte der Farbstoff wieder freigesetzt werden. Der Isomerisierungszustand der Azobenzolfunktionalitäten hat auf die Freisetzung einen beobachtbaren, jedoch geringen Einfluss. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wurde das Experiment mit einem Material mit höherem Funktionalisierungsgrad wiederholt.

Dazu wurden in 20 mL Chloroform 1004,4 mg SBA-15 (G2) mit 140  $\mu$ L APTES für 24 h gerührt, abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Das resultierende PA-SBA-15 (G2PA2) enthielt 0,60 % Stickstoff. In 20 mg der Probe G2PA2 sind also  $8,51 \cdot 10^{-6}$  mol Stickstoff enthalten, dies entspricht 9,9 mg Patentblau V. Dann wurden 20,2 mg G2PA2 mit 10 mL einer Patentblau V-Lösung (99,5 mg Patentblau V in 100 mL Chloroform) über Nacht gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat war farblos. Anschließend wurde mit 4-Phenylazobenzoylchlorid im Überschuss funktionalisiert (12 mg G2PA2 mit Patentblau V, 5,5 mg 4-Phenylazobenzoylchlorid und 5,5 mg Kaliumcarbonat in 15 mL Chloroform

über Nacht rühren, abfiltrieren, mit Chloroform waschen und trocknen). Vom so funktionalisierten Material (G2PA2Z) wurden 2,5 mg mit 10 mL VE-Wasser für 40 min gerührt (G2C). Weitere 2,5 mg wurden mit UV-Licht ( $\lambda = 365$  nm) für 10 min bestrahlt und anschließend im Dunkeln mit 10 mL VE-Wasser für 40 min gerührt (G2D). Hier enthielt das Filtrat im Gegensatz zur Probe mit niedrigem Funktionalisierungsgrad nach der Bestrahlung etwas mehr Patentblau V (siehe Abb. 30).

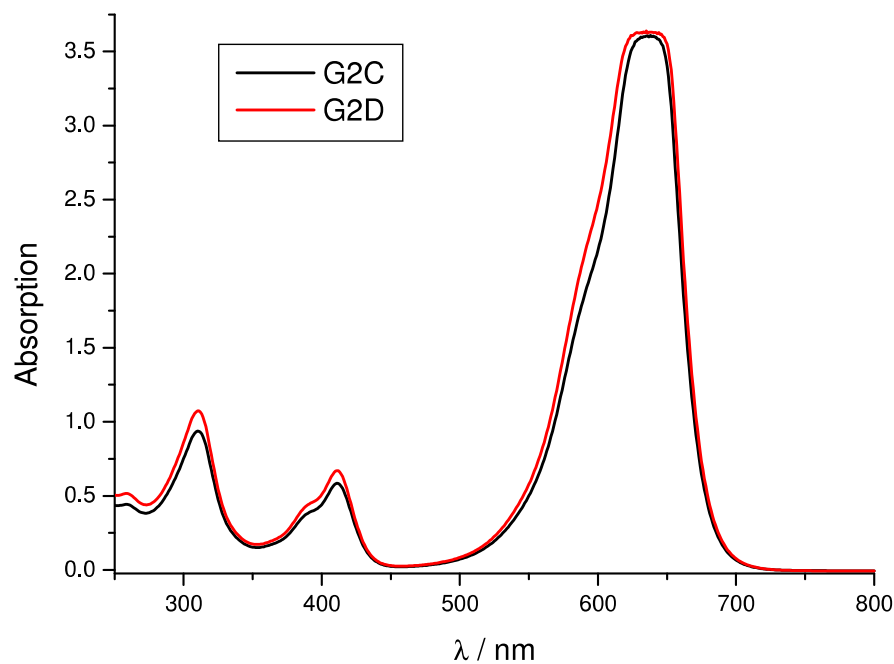


Abb. 30: UV/Vis-Spektren von Patentblau V nach Freisetzung aus Azo-SBA-15 bei höherem Funktionalisierungsgrad.

Der Effekt ist genau umgekehrt als bei Silica-Material mit niedrigerem Funktionalisierungsgrad. Um die Ursachen zu klären, wurden Versuche mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden durchgeführt. Dazu wurde PA-SBA-15 in der bereits beschriebenen Weise hergestellt: Etwa 200 mg SBA-15 wurden in 5 mL Chloroform mit APTES über Nacht gerührt und anschließend abfiltriert und getrocknet (siehe Tab. 13).

Bez. Probe	SBA-15 m / mg	APTES V / $\mu$ L	Elementaranalyse		
			% N	% C	% H
2635	199	4	0,439	5,245	1,672
2636	200	5	0,368	5,573	2,030
2637	200	6	0,563	5,404	1,634
2638	203	7	0,576	6,415	1,967
2639	204	8	0,602	6,645	2,161
2640	200	9	0,527	6,335	1,835
2641	203	10	0,349	4,695	1,479
2642	206	12	0,673	6,689	1,899
2643	199	14	0,701	6,121	1,614
2644	204	16	0,873	6,698	2,001
2645	201	18	0,764	6,467	1,764
2646	201	20	0,973	6,619	2,057
2647	205	22	1,058	7,220	2,023
2648	203	24	1,016	7,050	1,811
2649	200	26	1,199	6,978	1,797

Tab. 13: Herstellung von PA-SBA-15 mit steigendem Funktionalisierungsgrad.

Die Ergebnisse der Synthesen lassen den Schluss zu, dass mit zunehmender Menge APTES der ermittelte Stickstoffgehalt nicht immer passend dazu ansteigt. Besonders bei geringeren Stickstoffanteilen in der Probe kommt es zu Abweichungen. Wie bereits erwähnt, sind diese Abweichungen apparativ bedingt. Trotzdem wurden die Werte für die Berechnung der notwendigen Stoffmengen für die weiteren Syntheseschritte verwendet. Etwa 100 mg PA-SBA-15 wurden mit der zu den Aminfunktionen äquivalenten Menge Patentblau V über Nacht gerührt (siehe Tab. 14). Nach Filtration wurde das Material im Vakuum getrocknet.



Bez. Probe	PA-SBA-15		Patentblau V m / mg (ber.)	Einwaage m / mg	Elementaranalyse			
	m / mg	n(N) / 10 <sup>-5</sup> mol			% N	% C	% H	% S
2635	101	3,134	36,34	37,1	0,971	8,247	1,711	1,087
2636	101	2,627	30,46	30,7	0,959	9,113	1,508	1,513
2637	100	4,019	46,60	49,5	1,268	11,064	2,012	1,552
2638	100	4,112	47,68	51,3	1,284	10,717	1,717	1,357
2639	100	4,298	49,83	52,1	1,394	11,67	1,843	1,897
2640	101	3,762	43,62	44,5	1,208	10,464	1,843	1,033
2641	100	2,492	28,89	30,7	0,897	8,426	1,571	0,733
2642	100	4,805	55,71	57,6	1,416	12,229	2,236	2,287
2643	100	5,005	58,03	58,7	1,385	12,124	2,295	2,436
2644	101	6,233	72,26	74,4	1,548	13,367	2,458	2,491
2645	100	5,454	63,24	64,6	1,508	13,03	2,245	2,586
2646	100	6,947	80,54	82,7	1,806	14,734	2,487	2,984
2647	100	7,553	87,58	88,2	1,824	15,08	2,495	3,052
2648	100	7,254	84,10	85,6	1,791	14,806	2,427	3,073
2649	100	8,560	99,25	103,3	2,012	16,172	2,480	3,491

Tab. 14: Einlagerung von Patentblau V in PA-SBA-15.

Im Anschluss wurde die Azobenzolfunktionalisierung durchgeführt, indem jeweils etwa 50 mg PA-SBA-15 mit eingelagertem Patentblau V mit einem Überschuss an 4-Phenylazobenzoylchlorid und einer entsprechenden Menge an Kaliumcarbonat in Chloroform über Nacht gerührt, abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wurden (siehe Tab. 15).

Bez. Probe	SBA-15-Material m / mg	Azoverb. m / mg	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> m / mg	Elementaranalyse			
				% N	% C	% H	% S
2635	49,6	5,2	2,60	1,159	9,931	1,705	1,524
2636	51,2	6,2	2,18	1,044	9,384	1,691	1,428
2637	50,6	7,5	3,33	1,436	12,122	2,019	1,915
2638	49,7	9,8	3,41	1,479	12,649	2,213	1,918
2639	49,8	9,3	3,56	1,479	13,79	1,708	1,499
2640	49,8	5,7	3,12	1,343	11,63	2,051	1,85
2641	50,3	7,1	2,07	0,915	8,363	1,636	1,265
2642	49,4	7,5	3,98	1,726	14,381	2,058	2,185
2643	49,8	8,0	4,15	1,744	14,308	2,016	2,153
2644	50,3	10,3	5,17	1,886	15,546	1,851	2,041
2645	49,4	8,2	4,52	1,677	14,032	2,131	2,478
2646	50,6	13,0	5,76	1,989	16,072	2,573	2,925
2647	49,9	13,4	6,26	1,861	14,652	2,24	2,62
2648	50,1	11,5	6,01	2,011	16,004	1,942	2,15
2649	50,0	15,5	7,10	1,916	15,111	2,39	2,97

Tab. 15: Azobenzolfunktionalisierung des PA-SBA-15 mit eingelagertem Patentblau V.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Materialien belegen, dass die Funktionalisierung ebenfalls erfolgreich verlief. Der Stickstoffgehalt in den Proben nahm durch die Stickstoffatome der Azogruppe zu.

Bez. Probe	PA-SBA-15 % N	mit Patentblau V % N	Anstieg %	mit Azofunkt. % N	Anstieg %	Abgabe höher
2635	0,439	0,971	121,2	1,159	19,4	ohne UV
2636	0,368	0,959	160,6	1,044	8,9	ohne UV
2637	0,563	1,268	125,2	1,436	13,2	ohne UV
2638	0,576	1,284	122,9	1,479	15,2	ohne UV
2639	0,602	1,394	131,6	1,479	6,1	ohne UV
2640	0,527	1,208	129,2	1,343	11,2	
2641	0,349	0,897	157,0	0,915	2,0	
2642	0,673	1,416	110,4	1,726	21,9	mit UV
2643	0,701	1,385	97,6	1,744	25,9	
2644	0,873	1,548	77,3	1,886	21,8	
2645	0,764	1,508	97,4	1,677	11,2	
2646	0,973	1,806	85,6	1,989	10,1	ohne UV
2647	1,058	1,824	72,4	1,861	2,0	mit UV
2648	1,016	1,791	76,3	2,011	12,3	ohne UV
2649	1,199	2,012	67,8	1,916	-4,8	mit UV

Tab. 16: Übersicht der Synthesen von Azo-SBA-15 mit Aufnahme von Patentblau V im Zwischenschritt.

Wie den Werten in Tabelle 16 entnommen werden kann, wird eine Zunahme des Stickstoffgehaltes nach der Einlagerung von Patentblau V in PA-SBA-15 beobachtet. Bei geringen Funktionalisierungsgraden wird prozentual mehr Farbstoff aufgenommen als bei höheren. Bei der nachfolgenden Azobenzolfunktionalisierung ist die Zunahme teilweise nur sehr gering und nicht so ausgeprägt wie bei PA-SBA-15 ohne eingelagerten Farbstoff. Nach der Funktionalisierung wurde die Abgabe von Patentblau V aus dem Material mit und ohne vorherige Belichtung bei 365 nm untersucht. Dazu wurden jeweils ca. 3 mg des Materials für 15 min belichtet und anschließend in 15 mL Wasser für 30 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und die wässrige Farbstofflösung UV/Vis-spektroskopisch untersucht (siehe Tab. 17).

Bez. Probe	Abgabe m / mg	mit Bel. m / mg	Abgabe höher
2635	3,1	3,1	ohne UV
2636	3,8	3,8	ohne UV
2637	3,4	3,4	ohne UV
2638	3,2	3,2	ohne UV
2639	3,3	3,3	ohne UV
2642	2,9	2,9	mit UV
2646	3,0	3,0	ohne UV
2647	3,0	3,0	mit UV
2648	3,0	3,0	ohne UV
2649	2,9	2,9	mit UV

Tab. 17: Untersuchung des Abgabeverhaltens von Patentblau V aus Azo-SBA-15.

Wie in den orientierenden Versuchen (G2X, siehe Abb. 29 und 30) ist die Abgabe des Farbstoffs bei geringeren Funktionalisierungsgraden ohne vorherige Belichtung höher. Bei steigendem Funktionalisierungsgrad ist manchmal die Abgabe des Farbstoffs nach Belichtung größer. Ein eindeutiger Trend lässt sich jedoch nicht feststellen. Zudem ist der Unterschied zwischen den abgegebenen Mengen Farbstoff mit und ohne Belichtung nur sehr gering, es konnte kein signifikanter Einfluss nachgewiesen werden. In weiteren Experimenten wurde untersucht, ob bei einer Mischung aus den bisher untersuchten Farbstoffen Rhodamin B und Patentblau V ein Trennungseffekt durch Azo-SBA-15 in der *trans*- oder in der *cis*-Form beobachtet werden kann.

### 4.3.3 Trennung von Rhodamin B und Patentblau V durch SBA-15

Durch die Isomerisierung der Azobenzolfunktionalitäten in Azo-SBA-15 konnte ein kleiner Einfluss auf die Aufnahme und Abgabe der einzelnen Farbstoffe Rhodamin B und Patentblau V beobachtet werden. Um diesen Einfluss für eine Trennung der beiden Farbstoffe zu nutzen, wurden Mischungen der beiden Farbstoffe vorgelegt und anschließend deren Aufnahme durch Azo-SBA-15 untersucht.

Dazu wurden in 250 mL Chloroform 127,3 mg Rhodamin B ( $c = 1,063 \text{ mmol/L}$ ) und 287,5 mg Patentblau V ( $c = 0,992 \text{ mmol/L}$ ) gelöst. Als Silica-Material wurde nicht funktionalisiertes SBA-15 (calciniertes CS003 (siehe Tab. 1),  $a = 1029 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d = 6,18 \text{ nm}$ , EA: 3,7 % C, 1,8 % H) verwendet. Jeweils 10 mL der Lösung beider Farbstoffe wurden bei 25 °C mit 56,8 mg (Produkt: RP1, siehe Abb. 31) bzw. 10,8 mg (Produkt: RP2, siehe Abb. 31) des SBA-15 für jeweils 45 min gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und die verbliebene Lösung UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Beim ersten Versuch (RP1) wurden beide Farbstoffe vollständig eingelagert. Das UV/Vis-Spektrum der Lösung zeigte keine Absorptionen mehr. Beim zweiten Versuch (RP2) wurde Patentblau V vollständig eingelagert, was durch die Abwesenheit der Absorptionsbande bei etwa 630 nm im UV/Vis-Spektrum belegt werden kann. Die Intensität der Banden von Rhodamin B nahm ebenfalls ab, in dem hier vorliegenden Konzentrationsbereich kann allerdings keine quantitative Aussage gemacht werden.

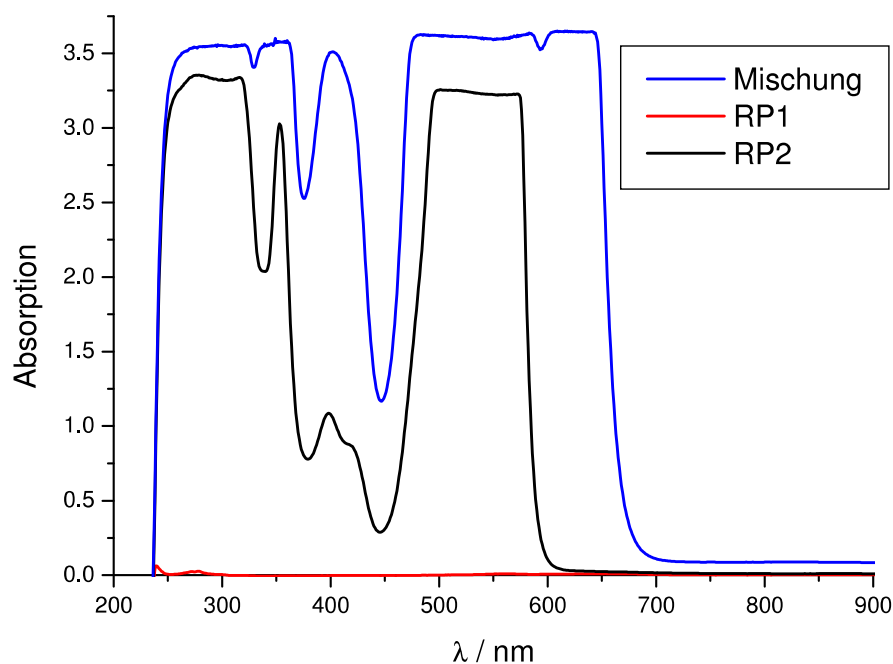


Abb. 31: UV/Vis-Spektren der Mischung von Patentblau V und Rhodamin B vor und nach der Aufnahme durch SBA-15.

Mit den hier durchgeführten Versuchen konnte eindrucksvoll belegt werden, wie groß die Aufnahmekapazität von SBA-15 ist. Beim Versuch RP1 wurden die in Lösung vorliegenden Farbstoffe vollständig aufgenommen. Beim Versuch RP2 zeigte sich, dass Patentblau V besser als Rhodamin B aufgenommen wird, d. h. Patentblau V wurde vollständig aus der Lösung entfernt, während Rhodamin B zum größten Teil in Lösung verblieb. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Oberfläche von SBA-15 mit Patentblau V intensiver in Wechselwirkung tritt als mit Rhodamin B. Diese Eigenschaft von SBA-15 ermöglicht das Entfernen von Patentblau V aus Mischungen mit Rhodamin B.

Zur weiteren Untersuchung bezüglich der Trennung von Farbstoffmischungen muss jeweils ein passender Konzentrationsbereich gefunden werden, in dem ein Effekt nachweisbar ist. Bei den bisher durchgeführten Versuchen wurden alle Komponenten zusammengegeben, gerührt und anschließend untersucht. Um schneller zu Ergebnissen zu kommen, können natürlich mehrere Versuche parallel durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Entwicklung eines anderen experimentellen Aufbaus. Daher soll das Silica-Material in eine Säule gegeben werden und die zu

untersuchende Lösung kann mit beliebigem Volumen durch das Material geführt werden. So kann bereits optisch erkannt werden, ob z. B. einer oder beide Farbstoffe vollständig aufgenommen wurden oder die Lösung unverändert bleibt. Der Versuch kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt beendet werden. Diese Art der Durchführung ist hinsichtlich der Stoffmenge der Farbstoffe variabel und führt so zu Flexibilität in der Versuchsdurchführung.

#### **4.3.4 Trennung von Farbstoffen durch Azo-SBA-15 in Säulenexperimenten**

Die Trennung von Farbstoffen wurde mit dem Silica-Material Azo-SBA-15 als stationärer Phase in einer Chromatographiesäule untersucht. Bei diesem Vorgehen ist das Volumen der untersuchten Lösung variabel und kann dem Versuchsverlauf angepasst werden.

Die verwendete Chromatographiesäule hat eine Länge von ca. 12 cm bei einem Innendurchmesser von 8 mm. Das Silica-Material wurde im jeweils verwendeten Lösungsmittel aufgeschlämmt und in der Säule mit durchlaufendem Lösungsmittel bei 1 bar Überdruck verdichtet. Wenn keine Partikel mehr in der überstehenden Lösung erkennbar waren, wurde das Lösungsmittel bis kurz über dem Feststoff abgelassen. Die zu untersuchende Farbstofflösung wurde nun in die Säule gegeben. Dazu wurden 10 mL mit einer Vollpipette abgemessen und vorsichtig über den Feststoff geschichtet. Anschließend wurde die Lösung bei 1 bar Überdruck durch das Silica-Material laufen gelassen. Nun wurden wiederum 10 mL abgemessen und in die Säule gegeben. Dieser Vorgang wurde je nach Bedarf beliebig oft wiederholt. Die durchgeflossene Lösung wurde aufgefangen und UV/Vis-spektroskopisch untersucht. So konnte festgestellt werden, ob eine Aufnahme von Farbstoff aus der Lösung durch das Silica-Material erfolgt war.

Im ersten Versuch wurde der Einfluss von Azo-SBA-15 auf eine Patentblau V-Lösung untersucht. Dazu wurde zunächst Azo-SBA-15 hergestellt. Das Produkt AZO10224 enthielt 4,60 % N, 21,13 % C und 3,09 % H (siehe Tab. 3 und 4). Zunächst wurden die spektroskopischen Eigenschaften des Materials charakterisiert, besonders hinsichtlich des Isomerisierungsvermögens (siehe Abb. 32).

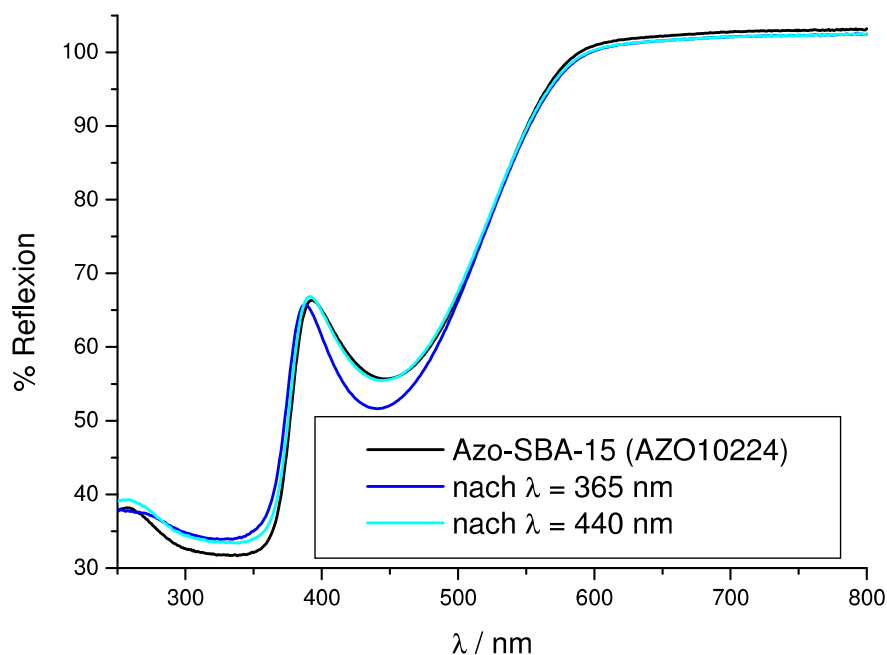


Abb. 32: UV/Vis-Spektren von Azo-SBA-15 (AZO10224). Trotz hoher Funktionalisierungsdichte ist ein Schalten der Azobenzolfunktionalitäten mit UV-Licht reversibel möglich.

Als Testlösung wurden 24,3 mg Patentblau V in 1 L Ethanol (techn. mit MEK) gelöst (Lösung: 113), so dass eine Konzentration von 0,021 mM resultiert.

In Ethanol wurden 0,1009 g Azo-SBA-15 (AZO10224) dispergiert und in die Säule gegeben. Nach der Verdichtung wurden neunmal jeweils 10 mL der Lösung (113) durch die Säule laufen gelassen. Die Untersuchung der aufgefangenen Lösungen (Proben 1131 bis 1139) ergab, dass nur wenig Patentblau V durchgelaufen ist. D. h. der Farbstoff wurde fast vollständig von dem Silica-Material aufgenommen. Bei weiteren Versuchen wurde daher die Masse an Azo-SBA-15 reduziert. Im nächsten Versuch wurden 0,0496 g Azo-SBA-15 (AZO10224) als feste Phase verwendet. Auch jetzt wurde die flüssige Phase fast vollständig entfärbt. Die spektroskopische Untersuchung der durchgeflossenen Lösungen (Proben 1531 bis 1535) ergab nur wenig mehr Farbstoff als im Versuch zuvor. Daher wurde die Masse der festen Phase weiter reduziert und nur 0,0230 g Azo-SBA-15 (AZO10224) verwendet. Bei den durchgeflossenen Lösungen (Proben 1631 bis 1635, siehe Abb. 33) wurde ein Anstieg der Farbstoffkonzentration festgestellt.



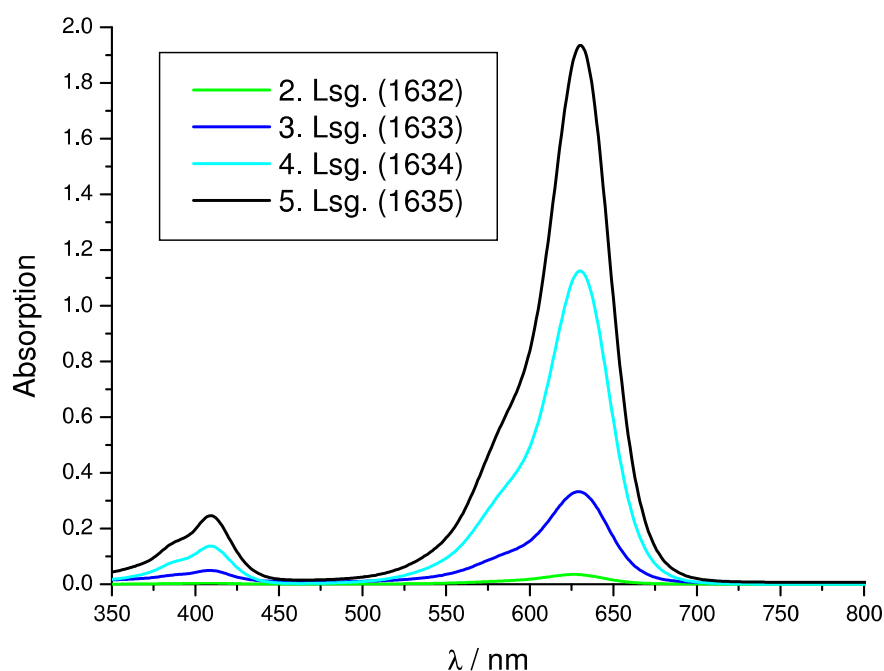


Abb. 33: UV/Vis-Spektren der durchgeflossenen Lösungen. Ein Anstieg des Farbstoffgehaltes ist mit steigendem durchgeflossenem Volumen erkennbar.

Nach Zugabe von 10 mL der Patentblau V-Lösung (113) war fast der gesamte Farbstoff aus der Lösung entfernt (Probe 1631, hier nicht gezeigt). Nach der Zugabe von vier weiteren Volumina (je 10 mL, 1632 bis 1635) wird eine stetig steigende Farbstoffkonzentration in den UV/Vis-Spektren beobachtet (siehe Abb. 33). Die Versuche belegen deutlich, dass der Farbstoff sehr gut von dem Azo-SBA-15 aufgenommen wird. Die Azobenzolfunktionalitäten befanden sich in der *trans*-Form, interessant ist nun die Auswirkung einer Isomerisierung zur *cis*-Form.

Für diesen Versuch wurden 0,0231 g Azo-SBA-15 (AZO10224) für 10 min mit UV-Licht ( $\lambda = 365$  nm) bestrahlt, umgeschichtet, und für weitere 10 min belichtet. Unter Lichtausschluss wurde das Material in die Säule gegeben und wiederum Patentblau V-Lösung durchfließen gelassen (Proben 1636 bis 1640). Auch bei diesem Versuch konnte eine Zunahme der Farbstoffkonzentration in den UV/Vis-Spektren der aufgefangenen Lösungen nachgewiesen werden (siehe Abb. 34).

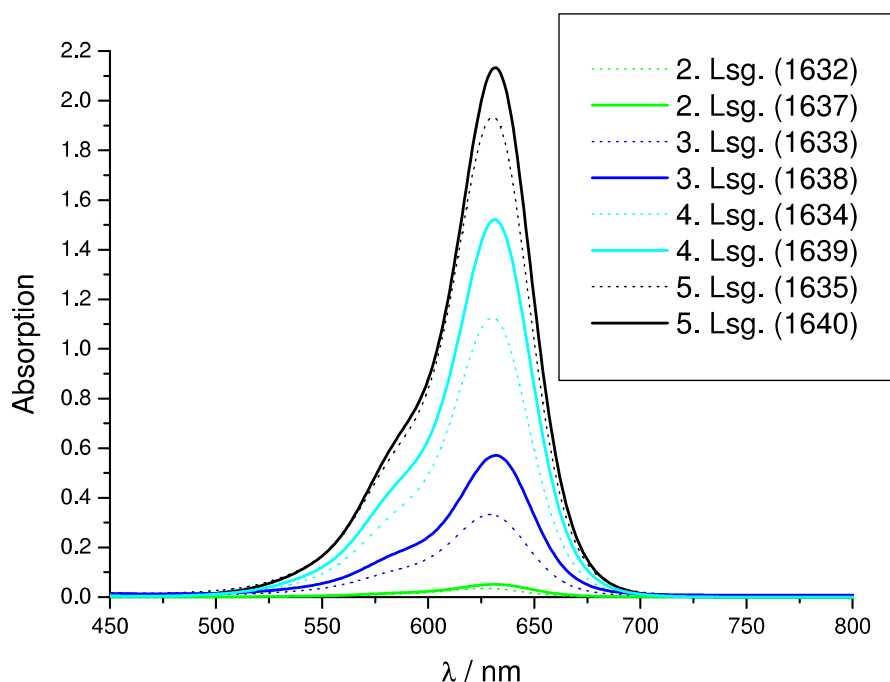


Abb. 34: UV/Vis-Spektren der aufgefangenen Patentblau V-Lösungen nach dem passieren der Säule mit unbelichtetem (gepunktete Linie, *trans*-) und belichtetem (kompakte Linie, *cis*-)Azo-SBA-15.

Die UV/Vis-Spektren lassen sich direkt mit denen des Versuches mit unbelichtetem Azo-SBA-15 vergleichen, da der Isomerisierungszustand der einzige veränderte Parameter ist. Der Vergleich ergibt, dass von dem belichteten Azo-SBA-15 weniger Patentblau V aufgenommen wurde, was in den UV/Vis-Spektren an den intensiveren Absorptionen erkannt werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass das Azobenzol in der *cis*-Form weniger ausgeprägt mit dem Patentblau V in Wechselwirkung tritt als die *trans*-Form. Dieser Befund wurde mit einem Material mit einer geringeren Funktionalisierungsdichte überprüft.

Zur Herstellung von Azo-SBA-15 geringerer Funktionalisierungsdichte wurde wie zuvor verfahren. Das hergestellte Azo-SBA-15 (AZO1153) enthält 2,99 % N, 14,35 % C und 2,35 % H (siehe Tab. 3 und 4). Vor den Versuchen mit Patentblau V-Lösung wurde das Isomerisierungsvermögen UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Das Material kann reversibel geschaltet werden (siehe Abb. 35).

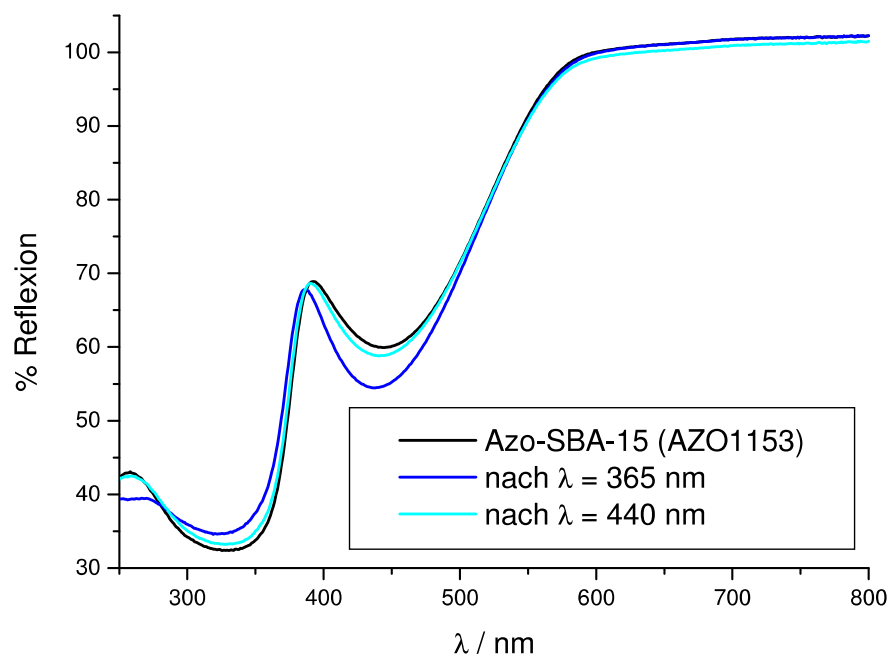


Abb. 35: UV/Vis-Spektren des Azo-SBA-15 mit niedrigerer Funktionalisierungsdichte (AZO1153). Auch hier ist die Isomerisierung reversibel möglich.

Vom diesem Material mit niedrigerer Funktionalisierungsdichte (AZO1153) wurden 25,3 mg analog zu den Versuchen zuvor in die Säule gegeben und insgesamt 90 mL der Patenblau V-Lösung (Lösung 113) in Volumina von jeweils 10 mL durch die Säule gegeben (Proben 2351 bis 2359). Auch bei diesem Material konnte eine Zunahme der Farbstoffkonzentration in den aufgefangenen Lösungen durch UV/Vis-Spektren nachgewiesen werden (siehe Abb. 36)

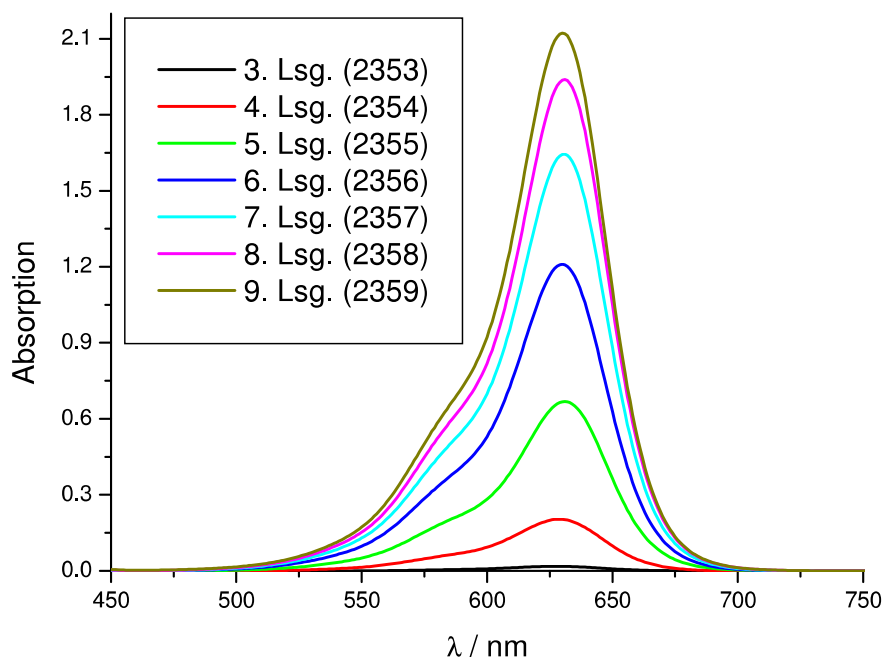


Abb. 36: Patentblau V wird von Azo-SBA-15 auch bei niedrigerer Funktionalisierungsdichte gut aufgenommen.

Allerdings wurde von dem Material mehr Farbstoff aufgenommen als bei dem Material mit höherer Funktionalisierungsdichte. Erst nach Zugabe der fünften Lösung nimmt die Absorption in den UV/Vis-Spektren signifikant zu. Dieses Azo-SBA-15 (1153) wurde ebenfalls belichtet und als Säulenmaterial verwendet. Zunächst wurden 0,0254 g Azo-SBA-15 (1153) für 15 min bei 365 nm belichtet, dann umgeschichtet und für weitere 15 min bestrahlt.

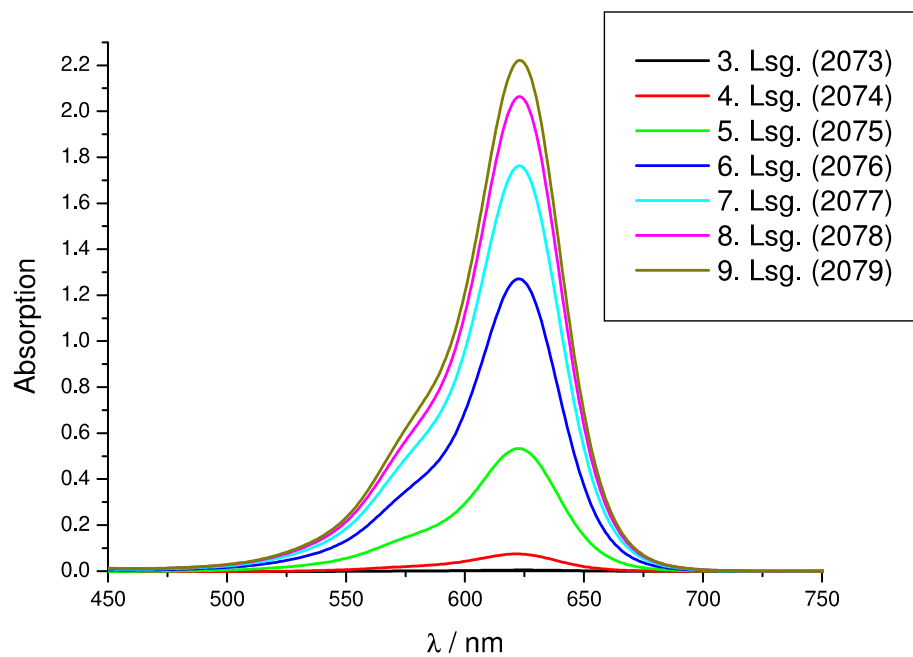


Abb. 37: UV/Vis-Spektren der Lösungen, die durch belichtetes Azo-SBA-15 geflossen sind.

Wie bei dem Material mit höherer Funktionalisierungsdichte wird ebenfalls ein Anstieg der Farbstoffkonzentration in den aufgefangenen Lösungen mit zunehmendem durchgeflossenen Farbstofflösungsvolumen beobachtet (siehe Abb. 37).

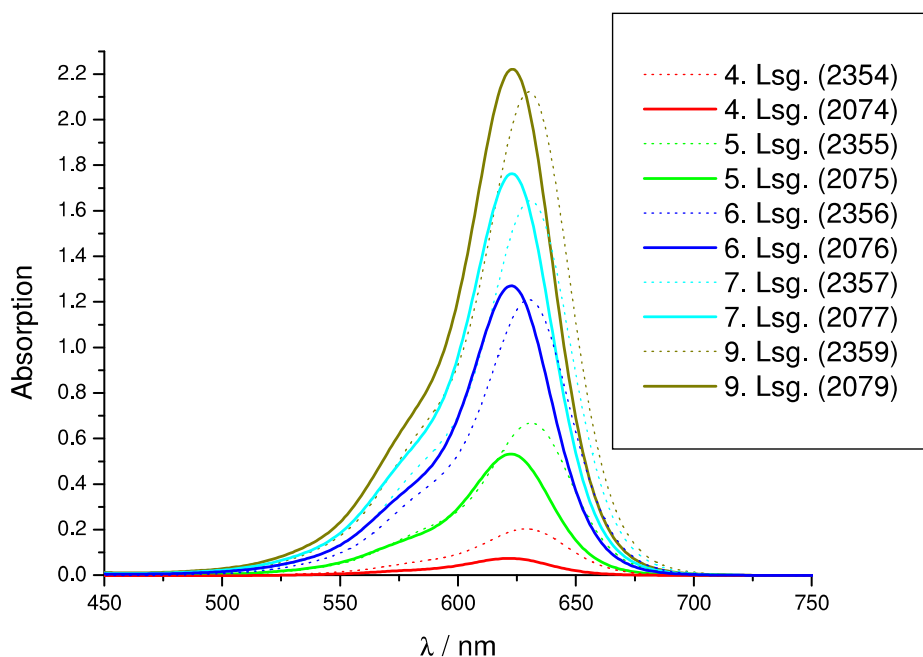


Abb. 38: Vergleich der UV/Vis-Spektren der Lösungen, die durch *trans*- (gepunktete Linie) und *cis*-Azo-SBA-15 (kompakte Linie) bei niedriger Funktionalisierungsdichte geflossen sind.

Beim Vergleich der durch *trans*- und *cis*-Azo-SBA-15 geflossenen Lösungen fällt zunächst eine Verschiebung der Absorptionsmaxima auf, die auf ein Justageproblem des Spektrometers zurückzuführen ist. Da dies keinen Einfluss auf die Intensität hat, kann der Effekt vernachlässigt werden. Die Konzentrationen der aufgefangenen Lösungen sind bei dem belichteten Material zunächst geringer als bei dem Material ohne Belichtung (Probe 2074 und 2354, 2075 und 2355, siehe Abb. 38). Mit zunehmendem durchgeflossenen Farbstofflösungsvolumen kehrt sich dieser Effekt um, so dass wie schon bei Azo-SBA-15 mit höherer Funktionalisierungsdichte durch das *cis*-Azo-SBA-15 weniger Farbstoff aufgenommen und dadurch die Absorption des UV/Vis-Spektrums höher wird (Probe 2077 und 2357, 2079 und 2359, siehe Abb. 38). Die Farbstoffaufnahme wird offenbar von der Funktionalisierungsdichte beeinflusst.

Da ein Effekt der Azobenzolfunktionalitäten auf den Farbstoff Patentblau V belegt werden konnte, wurde nun untersucht, ob das Material zur Trennung von Farbstoffen aus Farbstoffgemischen genutzt werden kann.

Die Lösung von Patentblau V (in Ethanol,  $c = 0,021 \text{ mM}$ ) und eine Lösung von 24,7 mg Rhodamin B in 500 mL Ethanol ( $c = 0,1031 \text{ mM}$ ) wurden im Verhältnis 1:1 gemischt. Die resultierenden Konzentrationen sind für Patentblau V  $0,0105 \text{ mM}$  und für Rhodamin B  $0,0516 \text{ mM}$ . Bei diesem Verhältnis sind die Massen der beiden Farbstoffe in der Lösung annähernd identisch.

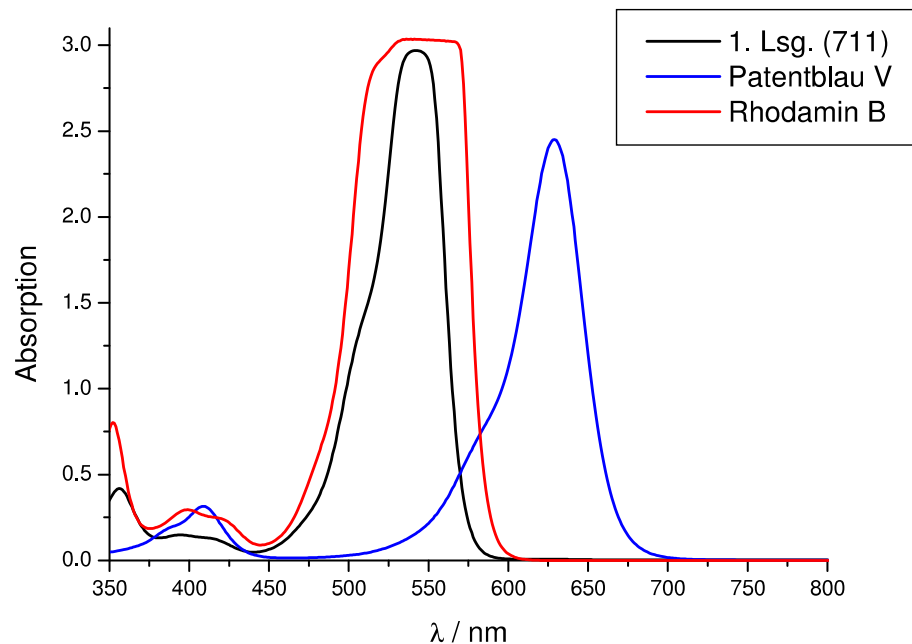


Abb. 39: UV/Vis-Spektren der verwendeten Farbstofflösungen sowie der ersten nach der Säule aufgefängenen Lösung.

Bei dem verwendeten Mischungsverhältnis wird Patentblau V nahezu vollständig aus der Lösung entfernt, die Absorption bei etwa 625 nm ist im UV/Vis-Spektrum kaum noch bemerkbar (siehe Abb. 39). Nach mehreren Durchläufen nimmt die Absorption kaum zu, während die von Rhodamin B unbeeinflusst bleibt. D. h. mit dieser Farbstoffmischung kann kein signifikanter Effekt registriert werden. Dies kann durch die höhere Konzentration und dadurch auch höhere Absorption von Rhodamin B begründet sein.

In einem weiteren Versuch wurde eine Lösung mit einem geringeren Anteil an Rhodamin B eingesetzt, so dass die Konzentration beider Farbstoffe annähernd gleich war. Die bereits verwendeten Farbstofflösungen (113 und 114) wurden im

Verhältnis 9:1 (Patentblau V:Rhodamin B) gemischt, so dass ein Konzentrationsverhältnis von 0,0189 mM (Patentblau V) zu 0,0103 mM (Rhodamin B) vorlag. Als feste Phase wurden 26 mg Azo-SBA-15 (AZO1153) verwendet.

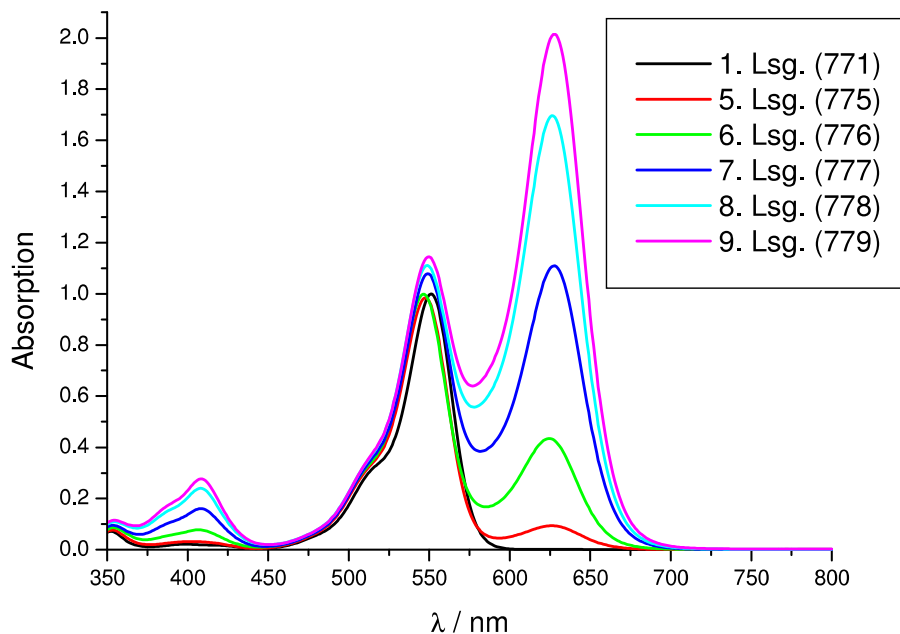


Abb. 40: UV/Vis-Spektren der aufgefangenen Lösungen (771 bis 779) bei ähnlicher Konzentration von Patentblau V und Rhodamin B.

Durch die Änderung der Konzentration konnte eine Zunahme von Patentblau V in der durchgeflossenen Lösung beobachtet werden (charakteristische Bande bei 625 nm, siehe Abb. 40). D. h. nach Zugabe der ersten Volumina Farbstofflösung wird Patentblau V vollständig aus der Mischung entfernt, bis langsam eine Sättigung eintritt und immer mehr dieses Farbstoffes in der Lösung verbleibt. Auf die Konzentration von Rhodamin B konnte kein signifikanter Einfluss festgestellt werden (charakteristische Bande bei 550 nm, siehe Abb. 40). Zur Überprüfung wurde der Versuch mit *cis*-Azo-SBA-15 wiederholt.

Dazu wurden 25,3 mg Azo-SBA-15 (AZO1153) bei 365 nm für 15 min belichtet, umgeschichtet und für weitere 15 min belichtet. Die anschließende Verwendung als feste Phase ergab die Lösungen 1371 bis 1379.



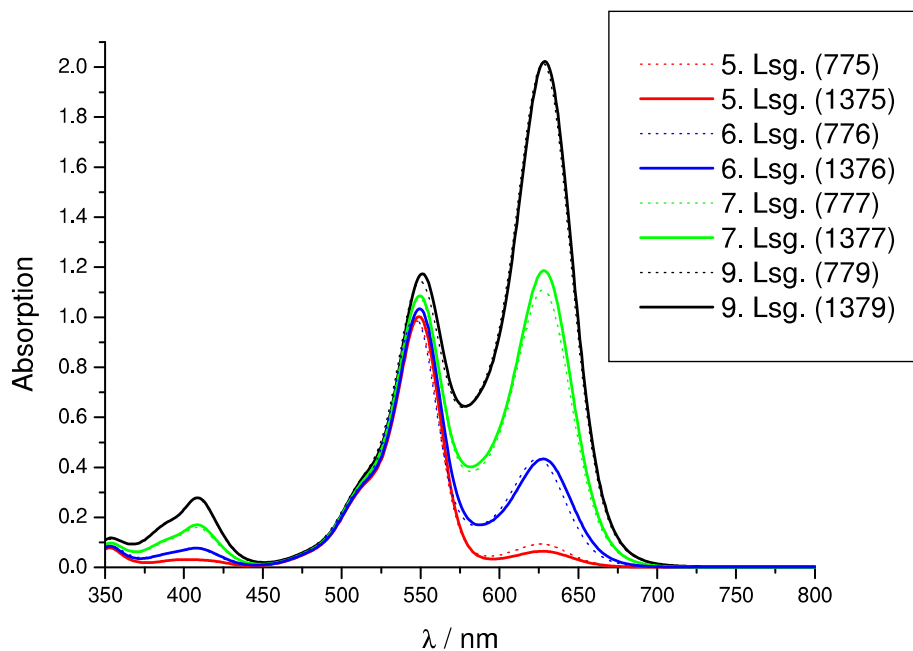


Abb. 41: UV/Vis-Spektren von einer Mischung aus Patentblau V und Rhodamin B nach dem Durchfluss durch *trans*-Azo-SBA-15 (gepunktete Linie) und *cis*-Azo-SBA-15 (kompakte Linie).

Während Rhodamin B kaum durch das Material aufgenommen wird, nimmt die Konzentration an Patentblau V langsam zu. Beim Vergleich mit den Lösungen, die durch unbelichtetes Azo-SBA-15 geflossen sind, sind zudem kaum Unterschiede in der Konzentration feststellbar. D. h., bei der verwendeten Farbstoffmischung und der vorliegenden Funktionalisierungsdichte des Azo-SBA-15 lassen sich keine eindeutigen Unterschiede bei der Farbstoffaufnahme zwischen unbelichtetem und belichtetem Azo-SBA-15 feststellen. Daher wurde nun eine andere Farbstoffmischung untersucht.

Da für das Patentblau V eine geeignete Konzentration gefunden wurde, bei der eine Aufnahme festgestellt werden kann, wurde dieser Farbstoff wiederum verwendet. Als zweiter Farbstoff in der Mischung wurde Fuchsin untersucht.

34,6 mg Fuchsin wurden in 1 L Ethanol gelöst (116,  $c = 0,102 \text{ mM}$ ). Für das Säulenexperiment wurden Patentblau V (113) und Fuchsin (116) im Verhältnis 9:1 gemischt, so dass ein Konzentrationsverhältnis von 0,0189 mM zu 0,0102 mM vorlag. Als feste Phase wurden 25,2 mg Azo-SBA-15 (AZO1153) in die Säule gegeben.

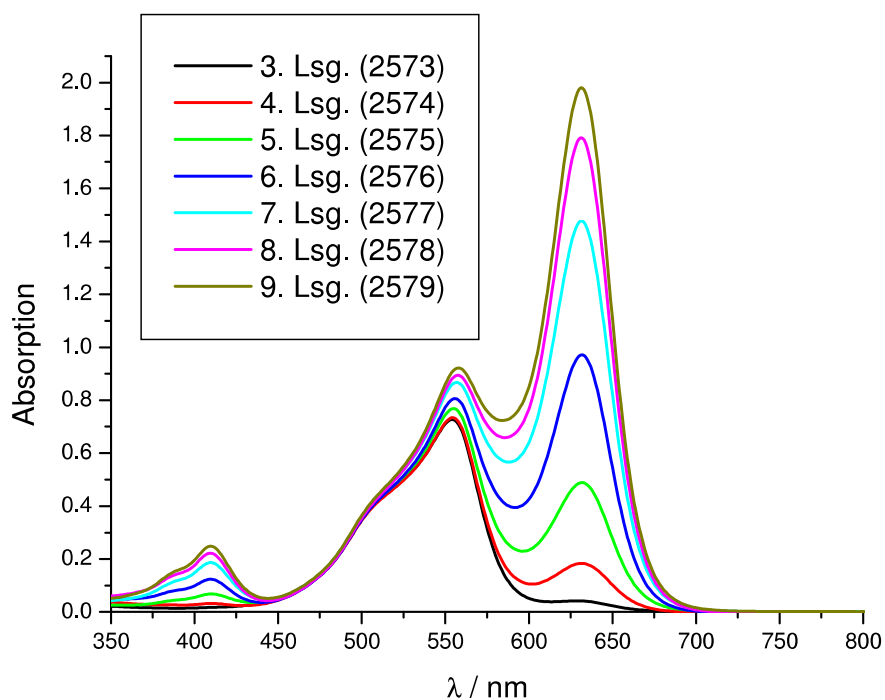


Abb. 42: UV/Vis-Spektren der Mischung Patentblau V und Fuchsin nach Durchfluss durch Azo-SBA-15.

Die Konzentration an Patentblau V nimmt mit der Zahl der Farbstofflösungsvolumina wie bereits zuvor beobachtet zu (Bande bei 630 nm, siehe Abb. 42). Das Fuchsin wird wie zuvor auch Rhodamin B nur in geringem Maße durch Azo-SBA-15 aufgenommen, so dass die Konzentration nur geringfügig ansteigt. Daher wurde als ein weiterer Farbstoff Bromphenolblau getestet.

In 0,5 L Ethanol wurden 32,5 mg Bromphenolblau gelöst (118,  $c = 0,0970 \text{ mM}$ ). Diese Lösung wurde mit der bereits verwendeten Patentblau V Lösung (113) im Verhältnis 1:1 gemischt. Dadurch ergab sich ein Konzentrationsverhältnis von 0,0105 mM (Patentblau V) zu 0,0485 mM (Bromphenolblau). Als feste Phase wurden 25,8 mg Azo-SBA-15 (AZO1153) verwendet. Es wurden neun Lösungen aufgefangen (2771 bis 2779).

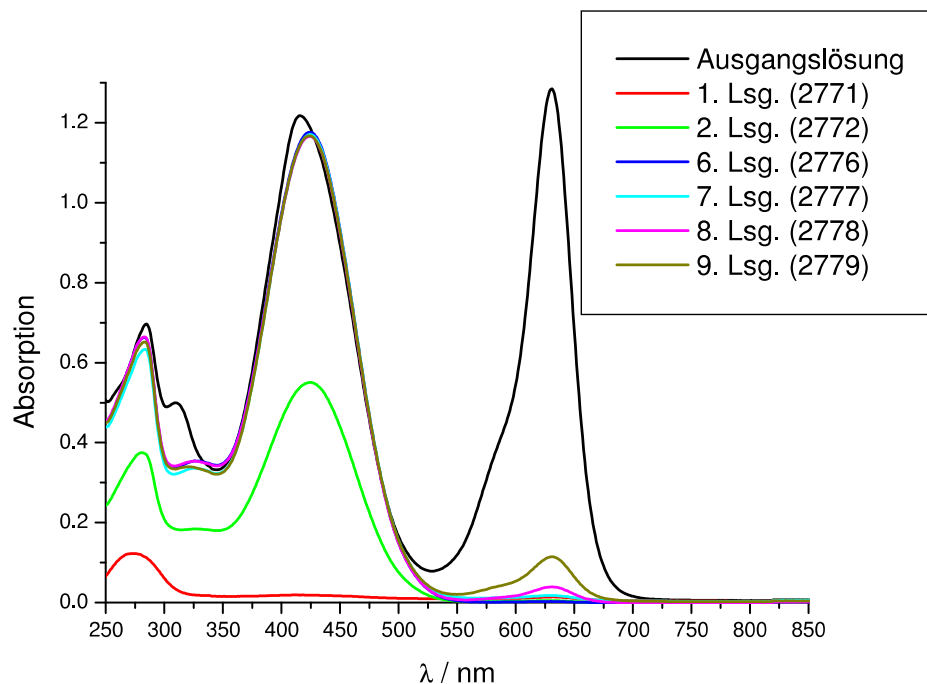


Abb. 43: UV/Vis-Spektren der Mischung Patentblau V und Bromphenolblau nach dem Säulenexperiment.

Bei dieser Farbstoffkombination werden am Anfang beide Farbstoffe vollständig aufgenommen (2771, siehe Abb. 43). Die Konzentration an Bromphenolblau steigt rasch auf den Wert der Ausgangslösung an (2773 bis 2779, siehe Abb. 43). Die Konzentration von Patentblau V nimmt dagegen erst nach mehreren Farbstofflösungsvolumina zu (2778 bis 2779, siehe Abb. 43). Da bei beiden Farbstoffen ein Anstieg der Konzentration zu verzeichnen ist, scheint diese Mischung sehr vielversprechend zu sein. Durch eine Angleichung der Konzentrationen der Ausgangslösung wird ein ähnliches Verhalten der Konzentrationen in den Lösungen nach dem Säulenexperiment erwartet.

Für das folgende Experiment wurden die Lösungen von Patentblau V und Bromphenolblau im Verhältnis 3:1 gemischt, was einem Konzentrationsverhältnis von 0,01575 mM (Patentblau V) zu 0,02425 mM (Bromphenolblau) entspricht. Als feste Phase wurden 25 mg Azo-SBA-15 (AZO1153) verwendet. Es wurden neun Lösungen aufgefangen (1081 bis 1089, siehe Abb. 44).

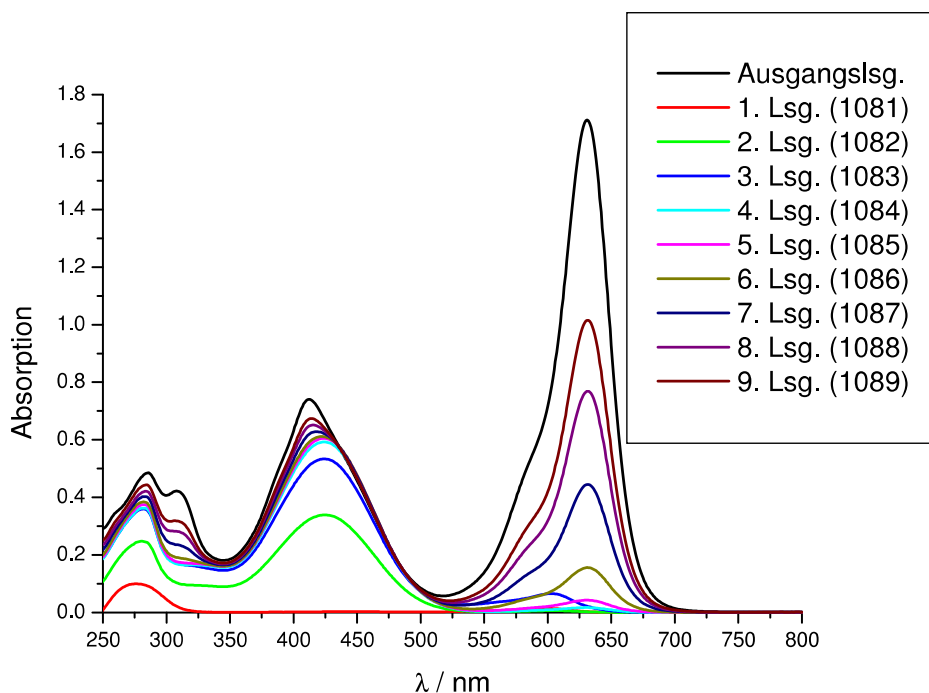


Abb. 44: UV/Vis-Spektren der Lösungen nach dem Säulenexperiment mit einer Mischung von Patentblau V und Bromphenolblau.

Die Änderung des Mischungsverhältnisses von Patentblau V und Bromphenolblau führt zu dem erwarteten Effekt einer Angleichung der Farbstoffaufnahme. Allerdings nimmt auch bei diesem Experiment die Konzentration von Bromphenolblau in den aufgefangenen Lösungen schnell bis zur Ausgangskonzentration zu. Patentblau V wird besser durch Azo-SBA-15 aufgenommen, was einen langsameren Konzentrationsanstieg zur Folge hat. Dieses Experiment wurde anschließend mit belichtetem Azo-SBA-15 wiederholt.

Dazu wurden 0,0251 g Azo-SBA-15 (AZO1153) für 15 min belichtet, umgeschichtet und für weitere 15 min belichtet. Anschließend wurde das Material als feste Phase in die Säule gegeben und die zuvor verwendete Mischung untersucht. Wiederum wurden neun Lösungen aufgefangen (8081 bis 8089, siehe Abb. 45).

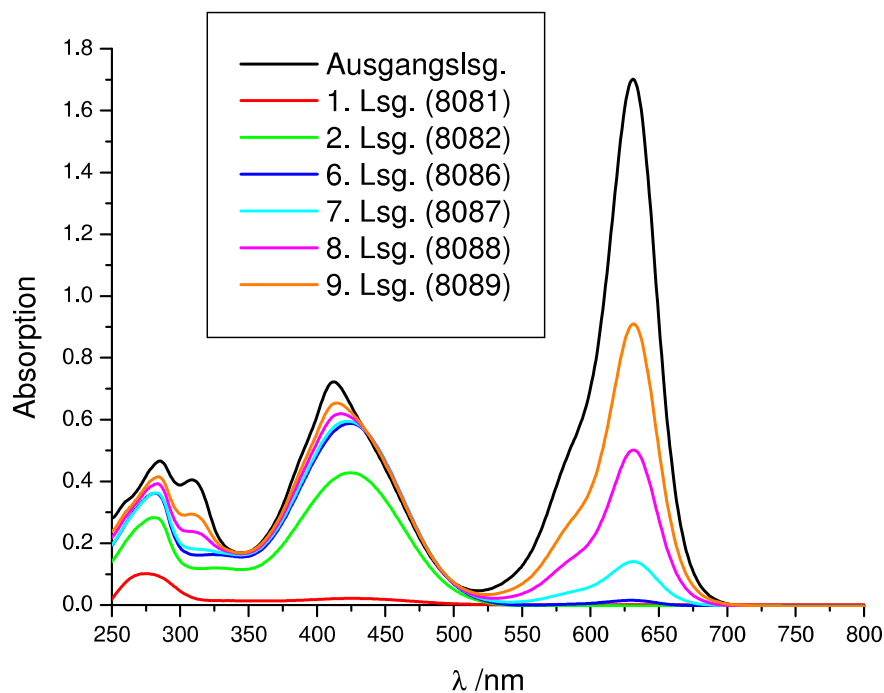


Abb. 45: UV/Vis-Spektren der Mischung Patentblau V und Bromphenolblau nach dem Säulenexperiment mit belichtetem Azo-SBA-15.

Die Durchführung des Experiments mit belichtetem Azo-SBA-15 zeigt die gleichen Tendenzen bei den Farbstoffkonzentrationen der aufgefangenen Lösungen. Die Konzentration von Bromphenolblau steigt schnell an, während das Patentblau V durch das Silica-Material stärker aufgenommen wird und die Konzentration in den aufgefangenen Lösungen erst später zunimmt. Für den direkten Vergleich zwischen unbelichtetem und belichtetem Azo-SBA-15 wurde der besseren Übersicht halber nur die Bande des Patentblau V bei 630 nm verfolgt (siehe Abb. 46).

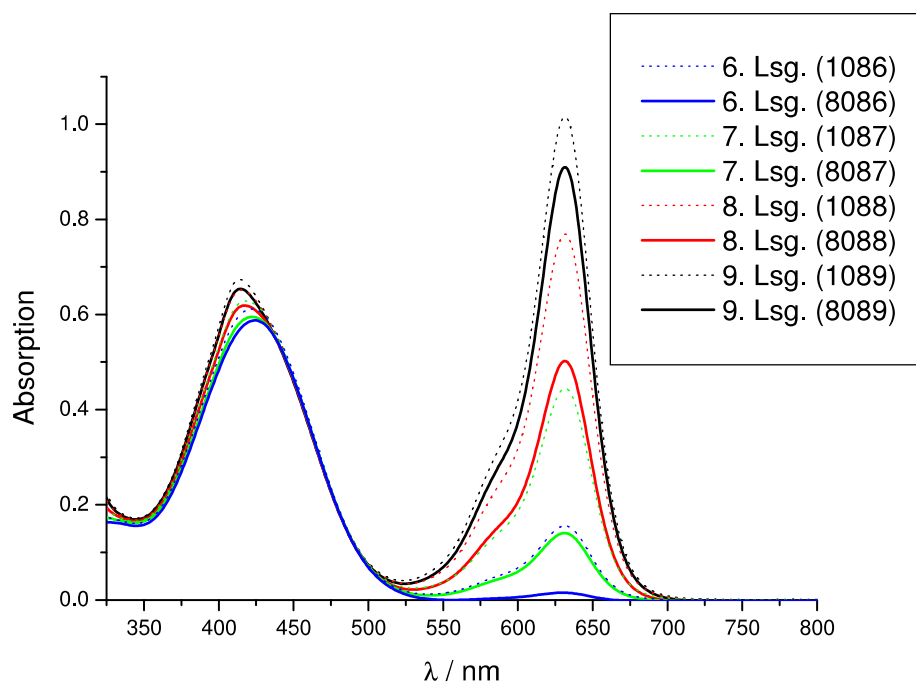


Abb. 46: UV/Vis-Spektren nach dem Säulenexperiment mit *trans*-Azo-SBA-15 (gepunktete Linie) und *cis*-Azo-SBA-15 (kompakte Linie) im direkten Vergleich.

Im direkten Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass nach der Belichtung mehr Patentblau V von Azo-SBA-15 aufgenommen wird, während Bromphenolblau kaum aufgenommen wird. Durch Isomerisierung kann also die Aufnahme von Patentblau V durch Azo-SBA-15 gesteuert werden. Um dieses Ergebnis zu untermauern, wurde das letzte Säulenexperiment mit Azo-SBA-15 mit höherer Funktionalisierungsdichte wiederholt.

Dazu wurden 0,0265 g Azo-SBA-15 (AZO10224) als feste Phase in die Säule gegeben und die Testlösung mit dem Konzentrationsverhältnis von 0,01575 mM (Patentblau V) zu 0,02425 mM (Bromphenolblau) benutzt (Lösungen C1081 bis C1089, siehe Abb. 47).

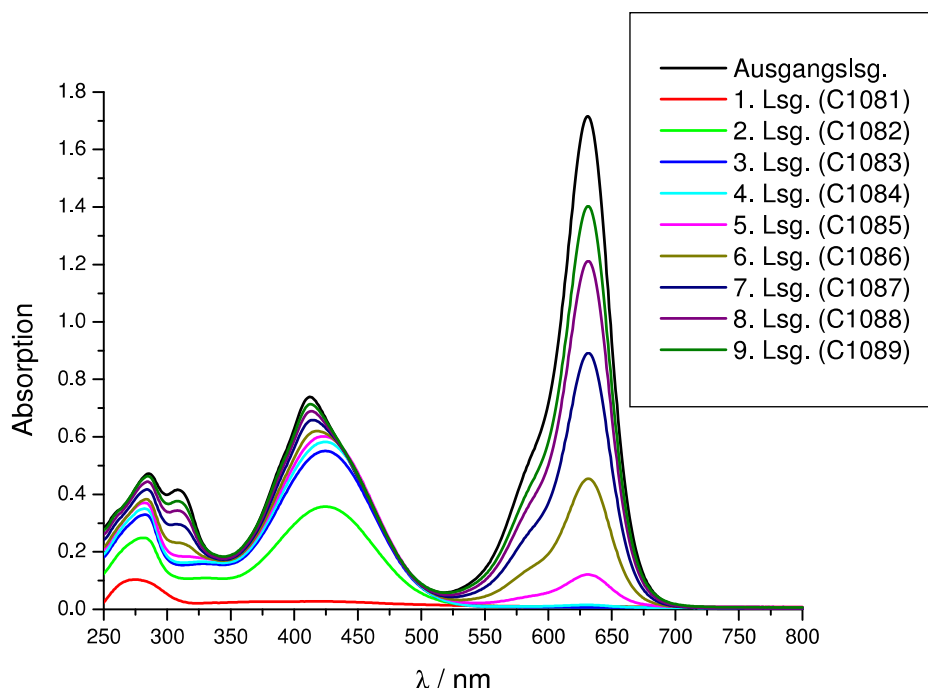


Abb. 47: UV/Vis-Spektren der Lösungen nach dem Säulenexperiment mit Azo-SBA-15 mit höherer Funktionalisierungsdichte.

Wie Abb. 47 entnommen werden kann, bleiben die Tendenzen der Aufnahme durch Azo-SBA-15 mit höherer Funktionalisierungsdichte gleich. Bromphenolblau wird nur in geringem Maße aufgenommen, so dass die Konzentration in der Lösung der Ausgangskonzentration schnell nahekommt, während Patentblau V deutlich besser aufgenommen wird. Wie zu erwarten war, wird durch das Material mit höherer Funktionalisierungsdichte etwas weniger Farbstoff aufgenommen. Die Konzentration des Patentblau V in den aufgefangenen Lösungen nimmt ab der fünften Lösung (Probe C1085) zu, bei der niedrigeren Funktionalisierungsdichte konnte diese Zunahme erst ab der sechsten Lösung (Probe 1086) beobachtet werden und war weniger stark ausgeprägt (Probe 1081 bis 1089, siehe Abb. 44).

Um den Einfluss der Belichtung bei höherer Funktionalisierungsdichte zu untersuchen, wurden 0,0264 g Azo-SBA-15 (AZO10224) für 15 min belichtet, umgeschichtet und für weitere 15 min belichtet. Die Verwendung als feste Phase in der Säule bei Untersuchung der gleichen Farbstofflösung wie zuvor ergab die Lösungen 2481 bis 2489.

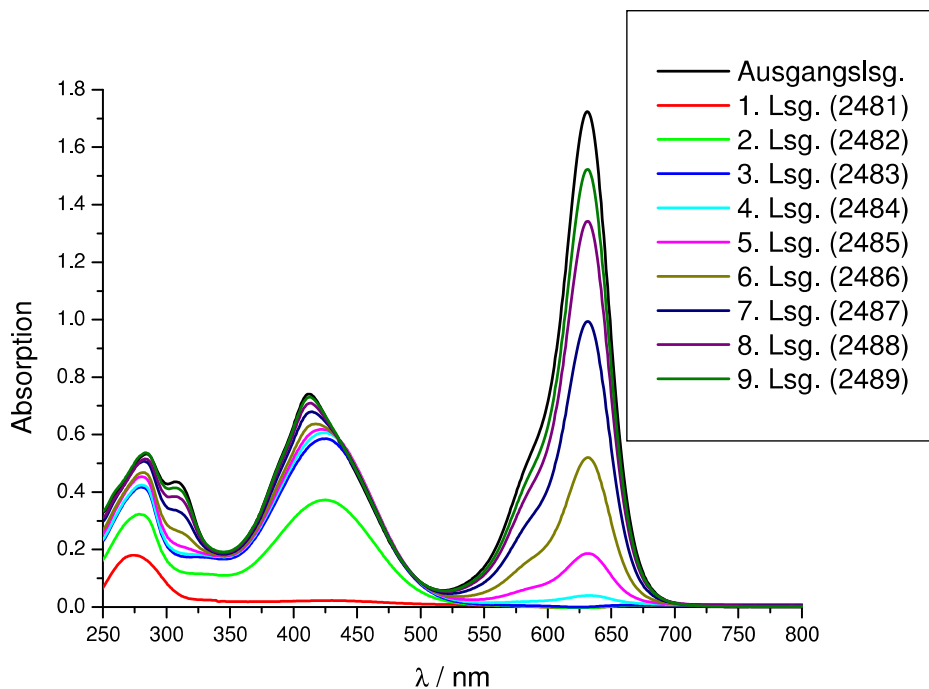


Abb. 48: UV/Vis-Spektren der Patentblau V/Bromphenolblau-Lösungen nach dem Säulenexperiment mit belichtetem Azo-SBA-15.

Auch das Säulenexperiment bei höherer Funktionalisierungsdichte des Azo-SBA-15 zeigt einen Einfluss auf die beiden Farbstoffe. Für eine nähere Betrachtung wurden die UV/Vis-Spektren der aufgefangenen Lösungen der Experimente mit *trans*- und *cis*-Azo-SBA-15 in einer Abbildung miteinander verglichen (siehe Abb. 49).



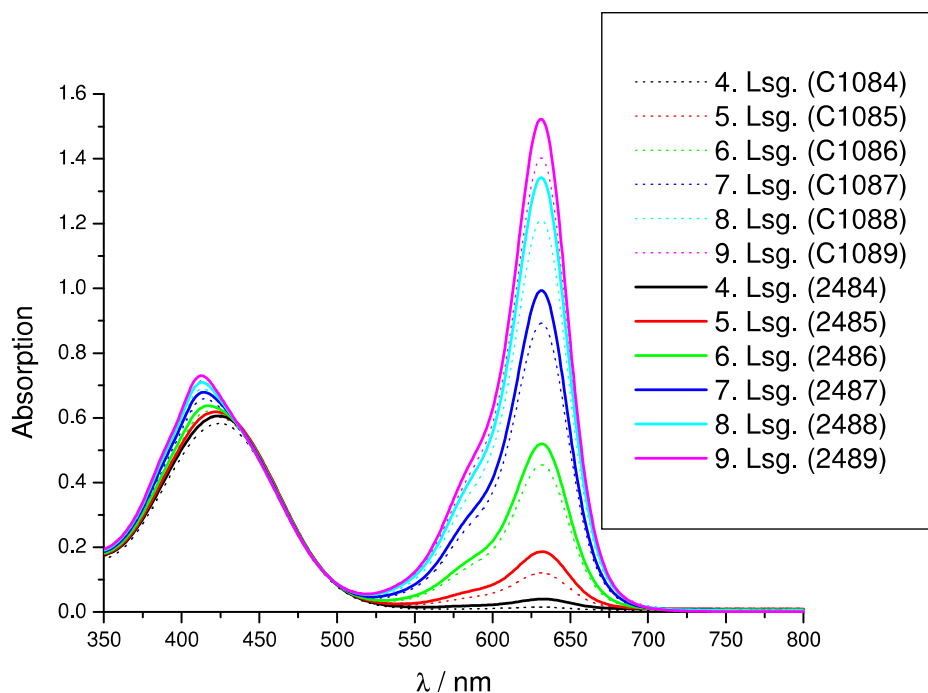


Abb. 49: Vergleich der UV/Vis-Spektren nach dem Säulenexperiment mit *trans*- (gepunktete Linie) und *cis*-Azo-SBA-15 (kompakte Linie).

Wie in Abb. 49 deutlich wird, nimmt belichtetes Azo-SBA-15 bei hoher Funktionalisierungsdichte weniger Patentblau V auf als unbelichtetes Azo-SBA-15. Bei niedrigerer Funktionalisierungsdichte ist der Effekt genau umgekehrt. Um Einflüsse des Silica-Materials auszuschließen, wurde auch nicht funktionalisiertes SBA-15 mit den Farbstofflösungen im Säulenexperiment untersucht.

Zunächst wurde SBA-15 mit der Patentblau V-Lösung untersucht. Dazu wurden 25,8 mg SBA-15 (G2) als feste Phase in die Säule gegeben und Patentblau V-Lösung (113) durchfließen gelassen. Die aufgefangenen Lösungen sind 1281 bis 1289 (siehe Abb. 50).

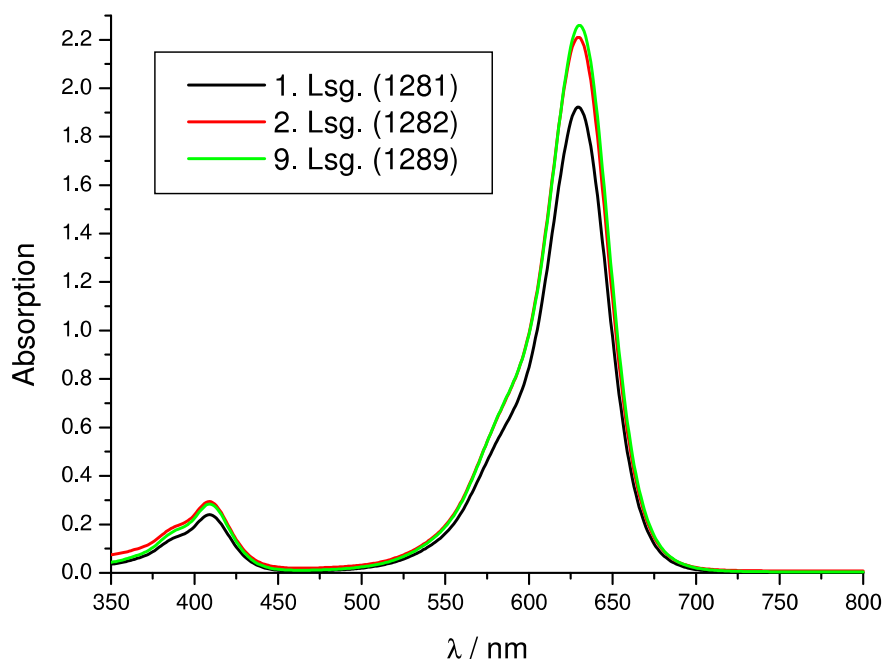


Abb. 50: UV/Vis-Spektren der Patentblau V-Lösungen, die durch SBA-15 geflossen sind.

Durch nicht funktionalisiertes SBA-15 wird deutlich weniger Patentblau V als durch Azo-SBA-15 aufgenommen. Obwohl die Zugänglichkeit der Poren besser als bei Azo-SBA-15 ist, treten zwischen den Porenwänden und dem Farbstoff offenbar nur geringe Wechselwirkungen auf. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Azobenzolfunktionalisierung für die Aufnahme des Farbstoffes verantwortlich ist.

Im nächsten Säulenexperiment wurde die Mischung von Patentblau V und Bromphenolblau auf Wechselwirkungen mit SBA-15 untersucht. Dazu wurden 25,3 mg SBA-15 (G2) als feste Phase in die Säule gegeben und als mobile Phase die Lösung mit dem Konzentrationsverhältnis von 0,01575 mM (Patentblau V) zu 0,02425 mM (Bromphenolblau) benutzt. Die erhaltenen Lösungen waren 2281 bis 2289 (siehe Abb. 51).

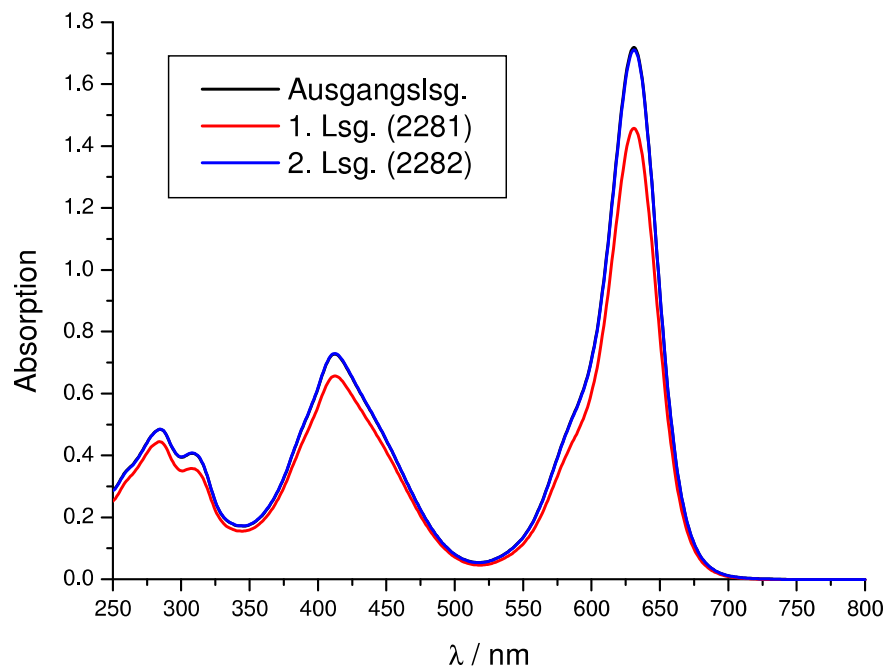


Abb. 51: UV/Vis-Spektren nach dem Säulenexperiment der Mischung von Patentblau V und Bromphenolblau mit SBA-15.

Aus einer Mischung von Patentblau V und Bromphenolblau wird von beiden Farbstoffen kaum etwas durch SBA-15 aufgenommen. Die Wechselwirkungen und somit die Farbstoffaufnahme ist daher allein auf die Azobenzolfunktionalitäten zurückzuführen.

## 5 Zusammenfassung und Fazit

In dieser Arbeit wurde ausgehend vom mesoporösen Silica-Material SBA-15 ein Material hergestellt, das schaltbare Eigenschaften aufweist.

Die zweistufige Synthese zur kovalenten Verankerung von Azobenzolmolekülen in den Mesoporen von SBA-15 konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Funktionalisierungsdichte kann mit diesem Vorgehen kontrolliert werden und daher auch die Eigenschaften des resultierenden Materials Azo-SBA-15. Die zeitliche Stabilität des geschalteten *cis*-Azo-SBA-15 ist ausschließlich von der Funktionalisierungsdichte abhängig. Dadurch konnten weiterführende Versuche mit dem geschalteten Material durchgeführt werden um die Unterschiede zwischen dem Material in der *trans*- und in der *cis*-Form zu untersuchen.

Durch die Aufnahme von Tetraalkylammoniumsalzen durch Azo-SBA-15 konnte die Halbwertszeit des *cis*-Azo-SBA-15 um ca. 25 % verringert werden. Eine Beeinflussung des Aufnahme- und Abgabeverhaltens war durch die Azobenzolfunktionalisierung nicht nachweisbar.

Die mit den Tetraalkylammoniumsalzen gemachten Erfahrungen konnten bei der Untersuchung der Wechselwirkungen von verschiedenen Farbstoffen mit Azo-SBA-15 eingebracht werden.

Die Aufnahme von Rhodamin B durch SBA-15 erfolgt unabhängig von der Temperatur in wenigen Minuten. Bei dem funktionalisierten Azo-SBA-15 wurde festgestellt, dass nach Belichtung etwas weniger von dem Farbstoff aufgenommen wird.

Bei dem Farbstoff Patentblau V wurde nach der ersten Stufe der Funktionalisierung zum PA-SBA-15 zunächst der Farbstoff eingelagert und dann die Azobenzolfunktionalisierung abgeschlossen. Mit diesem Vorgehen sollte sichergestellt werden, dass der Farbstoff gleichmäßig in allen Poren verteilt ist und die Aufnahme nicht durch Poren beeinträchtigt wird, die durch die Funktionalisierung verschlossen wurden. Bei der anschließend untersuchten Abgabe wurde festgestellt, dass durch die Belichtung und die dadurch erfolgte Isomerisierung zum *cis*-Azo-SBA-15 etwas weniger Patentblau V abgegeben wird. Dies lässt auf schwächere Wechselwirkungen von *trans*-Azo-SBA-15 mit diesem Farbstoff schließen.

Bei einer Mischung der beiden Farbstoffe Patentblau V und Rhodamin B konnte nachgewiesen werden, dass Patentblau V mit nicht funktionalisiertem SBA-15 vollständig aus der Lösung entfernt werden kann, ohne dass signifikante Mengen Rhodamin B aufgenommen werden. Um dieses interessante Verhalten näher zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit verschiedenen Farbstofflösungen in Säulenexperimenten durchgeführt. Mit diesen Experimenten sollte erfasst werden, ob Azo-SBA-15 für die Trennung von Farbstoffgemischen geeignet ist. Dabei sollten auch die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden isomeren Formen ausgenutzt werden.

Bei diesen Experimenten konnte festgestellt werden, dass auch Azo-SBA-15 sehr gut Patentblau V aufnimmt. Nach Isomerisierung durch Belichtung wurde etwas weniger Patentblau V aufgenommen. Diese Befunde stimmen mit denen mit dem Farbstoff Rhodamin B überein. Demnach sind die Wechselwirkungen der *cis*-Form mit diesen beiden Farbstoffen geringer als die der *trans*-Form.

Bei Mischungen mit gleicher Konzentration von Rhodamin B und Patentblau V wurde kaum etwas von dem Rhodamin B, dazu aber vollständig das Patentblau V aus dem Farbstoffgemisch abgetrennt. Durch eine Erhöhung der Konzentration von Patentblau V konnte auch hier das Material gesättigt werden, d. h. ein Maximum bei der Aufnahme in die Poren erreicht werden. Nach Isomerisierung von Azo-SBA-15 konnten keine Unterschiede bei der Aufnahme der Farbstoffe festgestellt werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass Patentblau V gut von Azo-SBA-15 aufgenommen wird, während Rhodamin B nur in geringem Maße aus der Lösung entfernt wird.

Daher wurde Rhodamin B bei den nächsten Experimenten durch Fuchsin ersetzt. Die Resultate zeigen, dass sich Fuchsin ähnlich wie Rhodamin B verhält und im Gegensatz zu Patentblau V kaum durch Azo-SBA-15 aufgenommen wird.

Bei weiteren Untersuchungen zum Trennverhalten wurden Mischungen von Patentblau V mit Bromphenolblau eingesetzt. Dabei hat sich herausgestellt, dass Bromphenolblau durch Azo-SBA-15 ebenfalls aufgenommen wird, wenn auch etwas weniger als Patentblau V. Nach Belichtung des Azo-SBA-15 wurde mehr Patentblau V als ohne Belichtung aufgenommen. Die Aufnahme von Bromphenolblau erfolgte unverändert. Eine Erhöhung der Funktionalisierungsdichte führt zu einer Umkehr dieses Effekts, es wird nach Belichtung weniger Patentblau V aufgenommen.

Das entwickelte Azo-SBA-15 lässt durch die variabel einstellbare Funktionalisierungsdichte ein großes Potential erkennen. Die Wechselwirkungen des Azobenzolmoleküls mit den aufgenommenen Farbstoffen können auf verschiedenen Ursachen beruhen: durch die Isomerisierung ändert sich neben dem sterischen Anspruch und damit der Zugänglichkeit des Moleküls für Wechselwirkungen auch die elektronische Struktur, wodurch diese Wechselwirkungen ebenfalls einer Änderung unterliegen. Durch die Änderung der Funktionalisierungsdichte kann der Einfluss auf aufgenommene Farbstoffe im Zusammenhang mit der vorliegenden isomeren Form umgekehrt werden. Dies ist ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf mögliche Anwendungen im Bereich des Drug Release.

## 6 Anhang

Das SBA-15 wurde wie beschrieben mehrfach hergestellt. Aus allen Chargen wurde das Templat extrahiert, einige Chargen wurden zusätzlich calciniert (siehe Tab. 18). Dazu wurde das SBA-15 mit einer Heizrate von 1 °C / min auf 500 °C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur calciniert. Danach wurde in 3 h auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Probenbez. SBA-15	Porendurch- messer	Sorption a / m <sup>2</sup> /g	Porenvolumen V <sub>p</sub> / cm <sup>3</sup> /g	EA % C	EA %H
CS001E	6,2 nm	1022	1,2833	5,9	2,5
CS001C	6,2 nm	970	1,1066	0,1	1,4
CS002E	6,2 nm	1028	1,3079	5,2	2,4
CS002C	5,4 nm	975	1,1001	0,1	1,3
CS003E	6,2 nm	1029	1,3260	6,0	2,4
CS003C	5,4 nm	905	1,0707	3,7	1,8
CS008	6,2 nm	910	1,1186	5,1	2,3
CS009	6,2 nm	1000	1,1974	5,2	2,6
CS011	6,2 nm	987	1,2775	3,8	1,7
CS013	6,2 nm	1004	1,2601	3,5	1,8
CS016	8,1 nm	475	1,2631	1,2	0,8
CS017	9,2 nm	418	1,2323	2,8	1,1
CS024	8,1 nm	459	1,2495	2,5	1,0
CS025	8,1 nm	501	1,3778	2,9	1,1
G1E	6,2 nm	969	1,0928	8,2	2,6
G1C	5,4 nm	857	0,9500	0,22	0,49
G2	6,2 nm	1048	1,2125	8,1	2,7
G3	6,2 nm	1016	1,2230	8,7	2,8
G4	6,2 nm	962	1,1801	6,9	2,2
G5	6,2 nm	1004	1,2076	8,3	2,5

Tab. 18: Übersicht aller synthetisierten Chargen SBA-15 (E: ausschließlich extrahierte, C: extrahierte und calcinierte Charge).

Aus nachfolgenden Sorptionsmessungen wurde der Porendurchmesser nach BJH und die spezifische Oberfläche nach BET bestimmt. Dazu wurde die „Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis Software“ in der Version 5.3.2.0 der Firma BEL Japan, Inc. verwendet. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET wurde im Bereich von  $0,05 < p/p_0 < 0,3$  eine Gerade im linearen Bereich der jeweiligen Funktion angelegt.

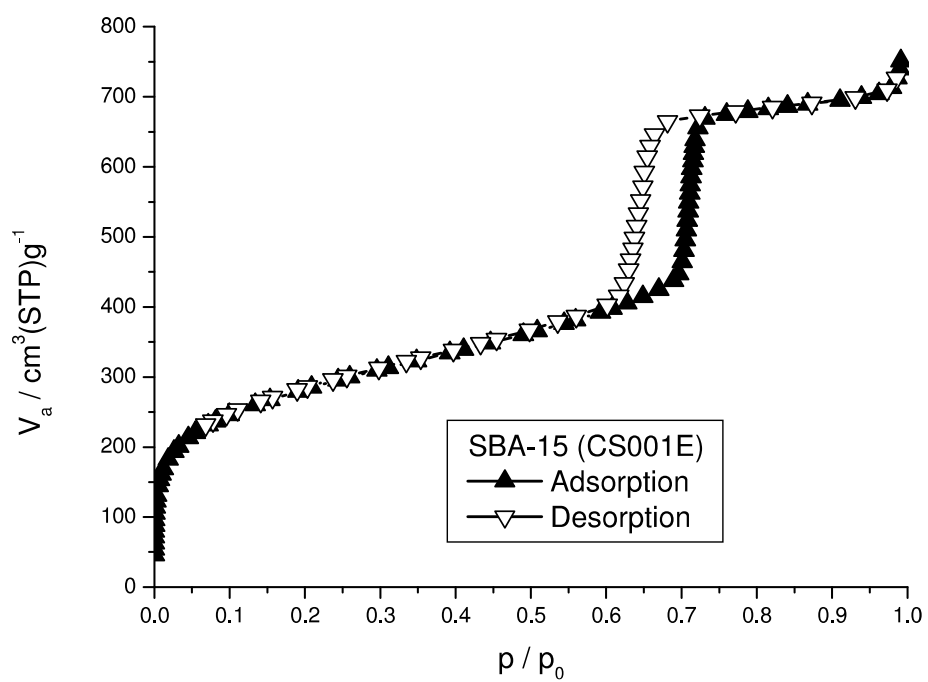


Abb. 52: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS001E).

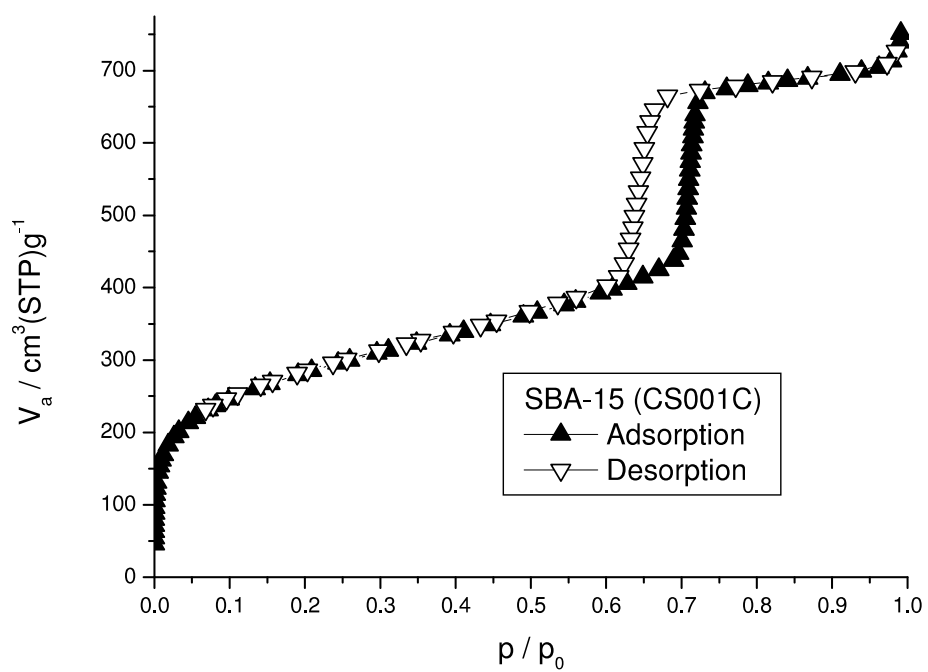


Abb. 53: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS001C).



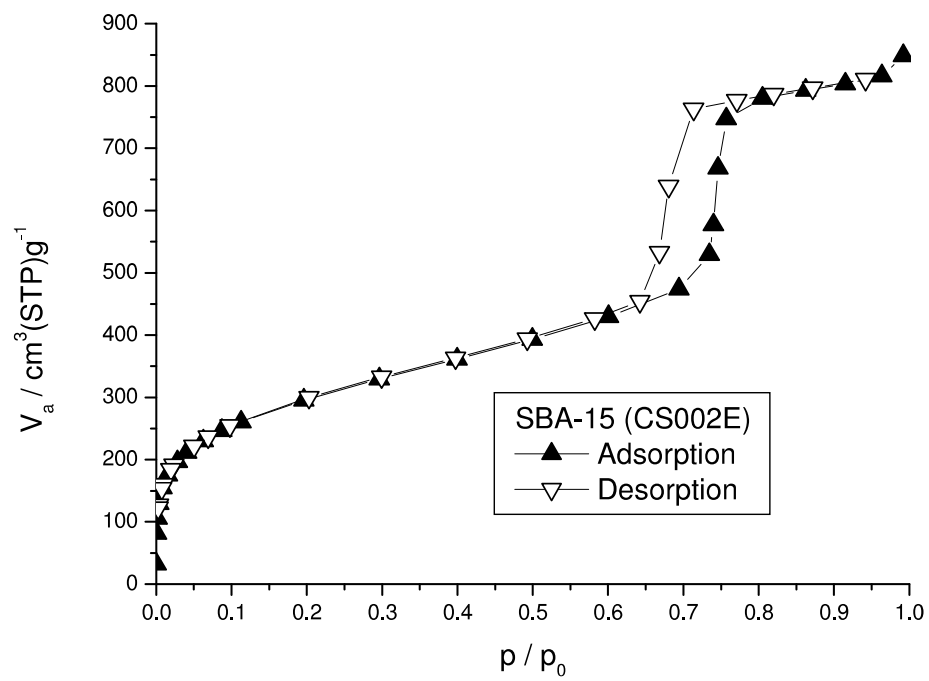


Abb. 54: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS002E).

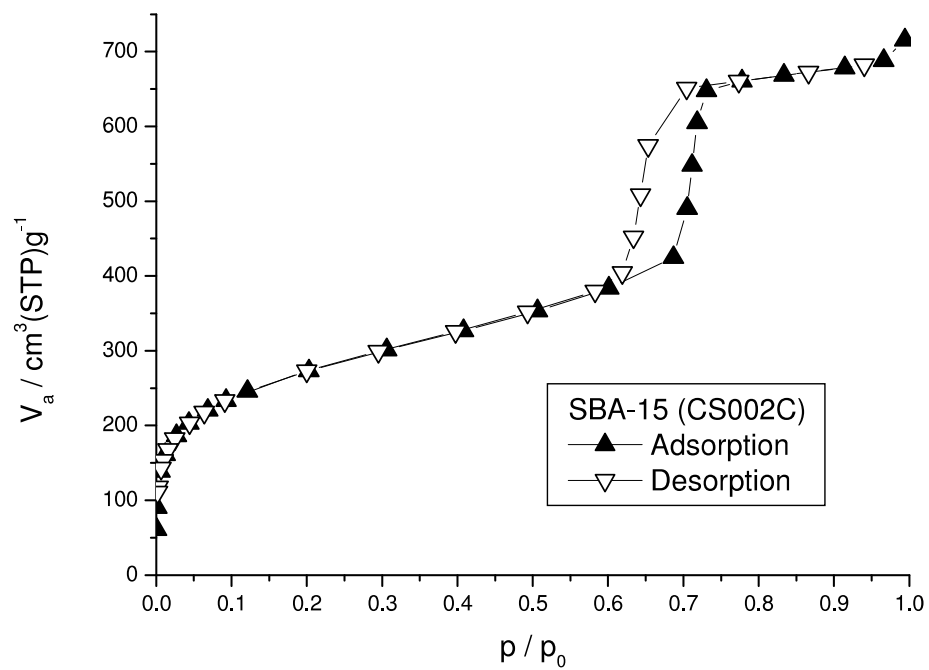


Abb. 55: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS002C).

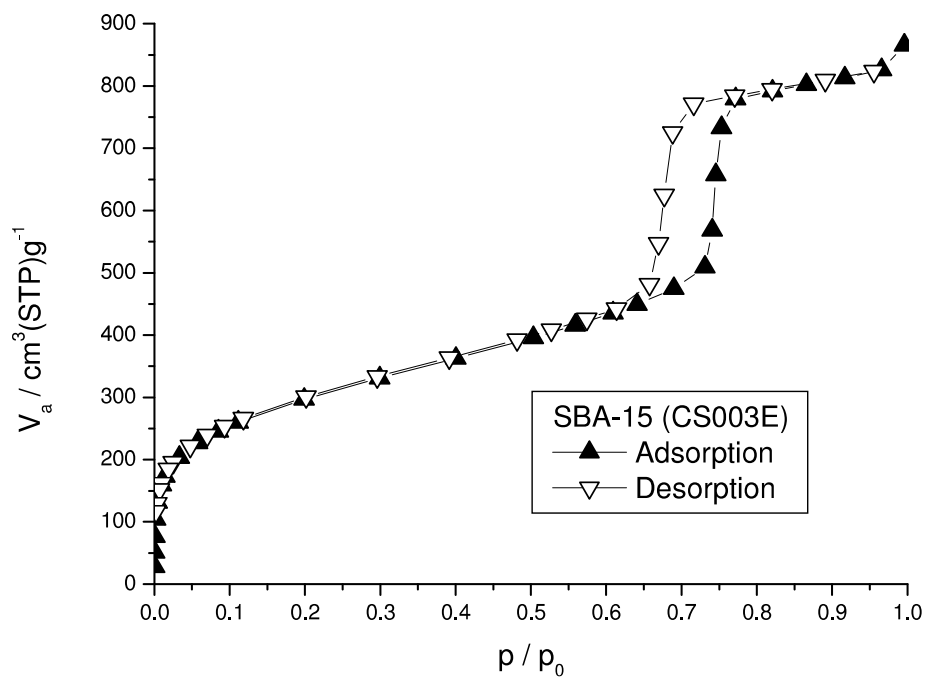


Abb. 56: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS003E).

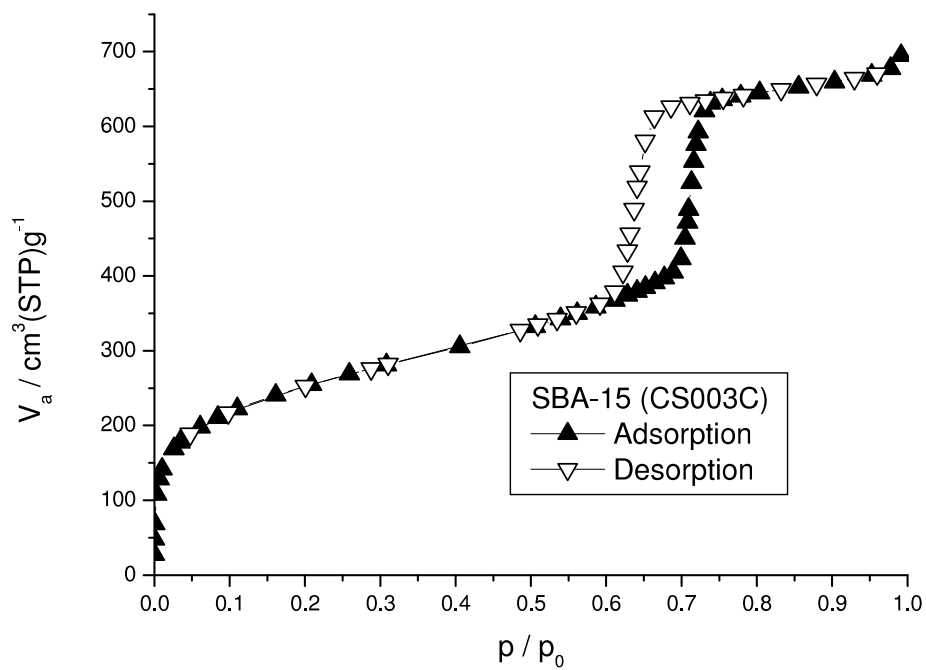


Abb. 57: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS003C).

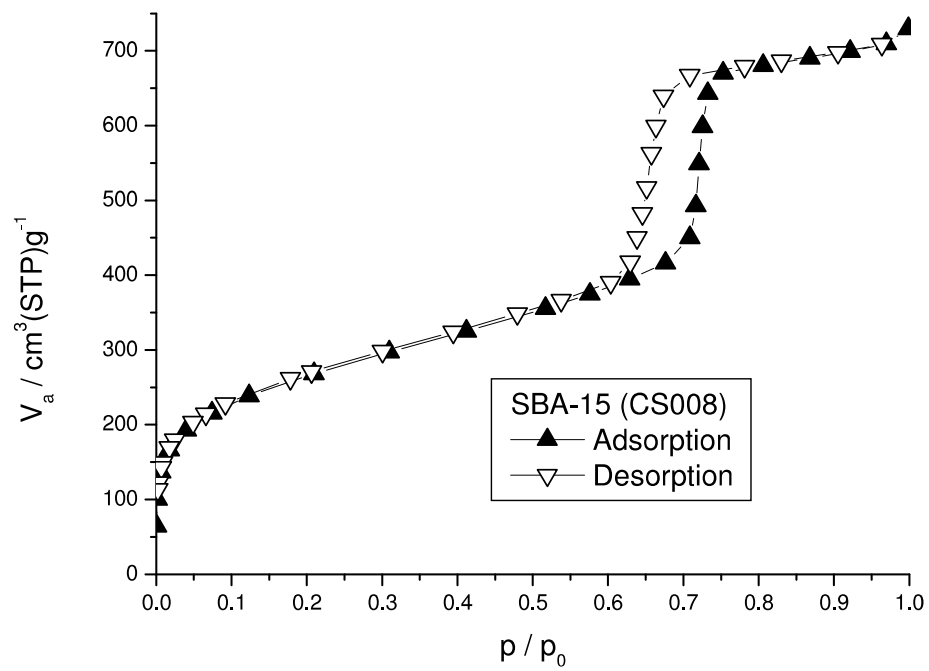


Abb. 58: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS008).

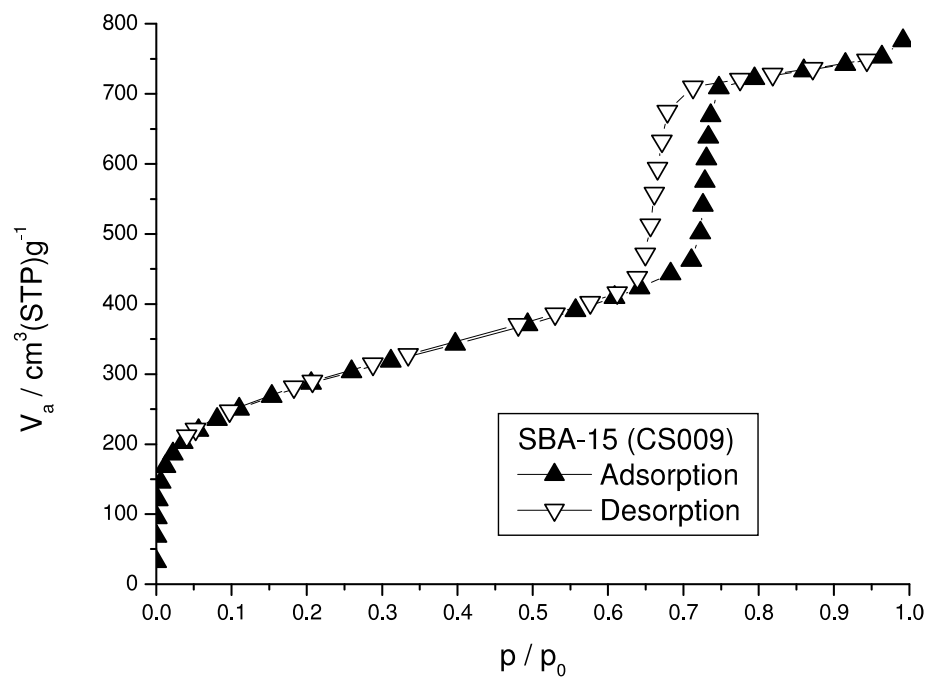


Abb. 59: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS009).

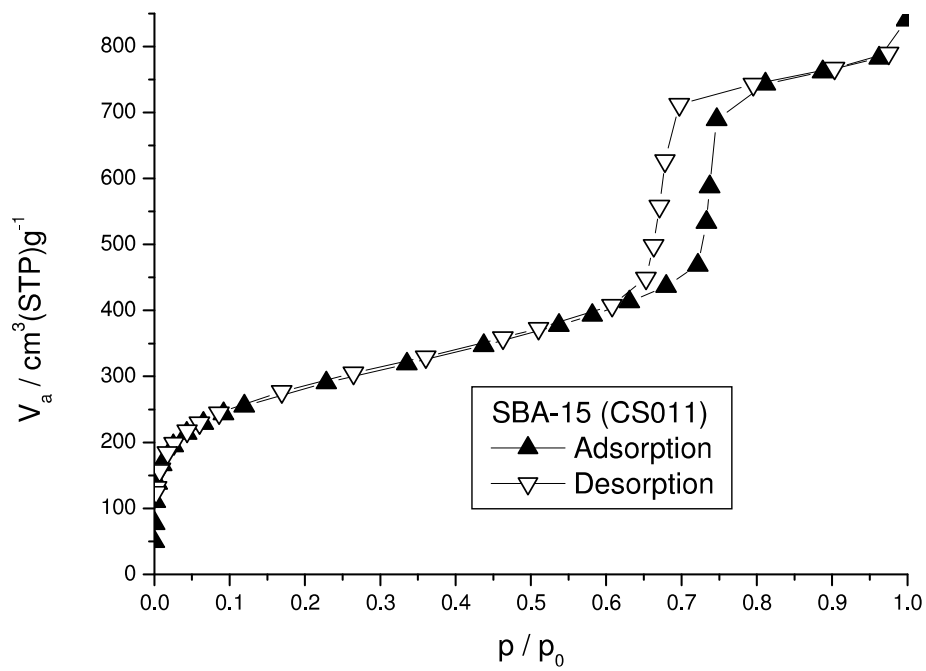


Abb. 60: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS0011).

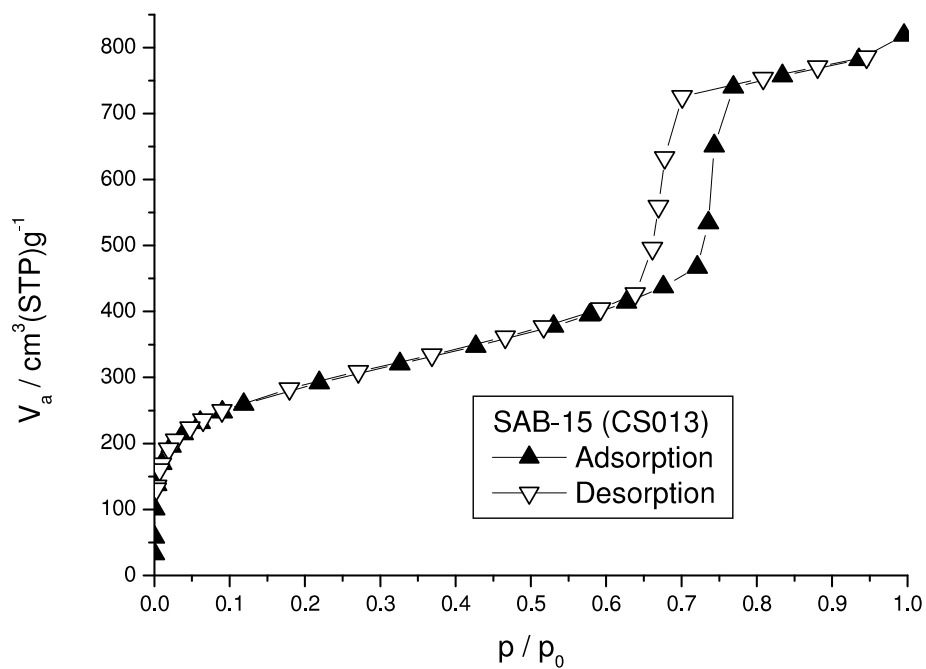


Abb. 61: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS0013).

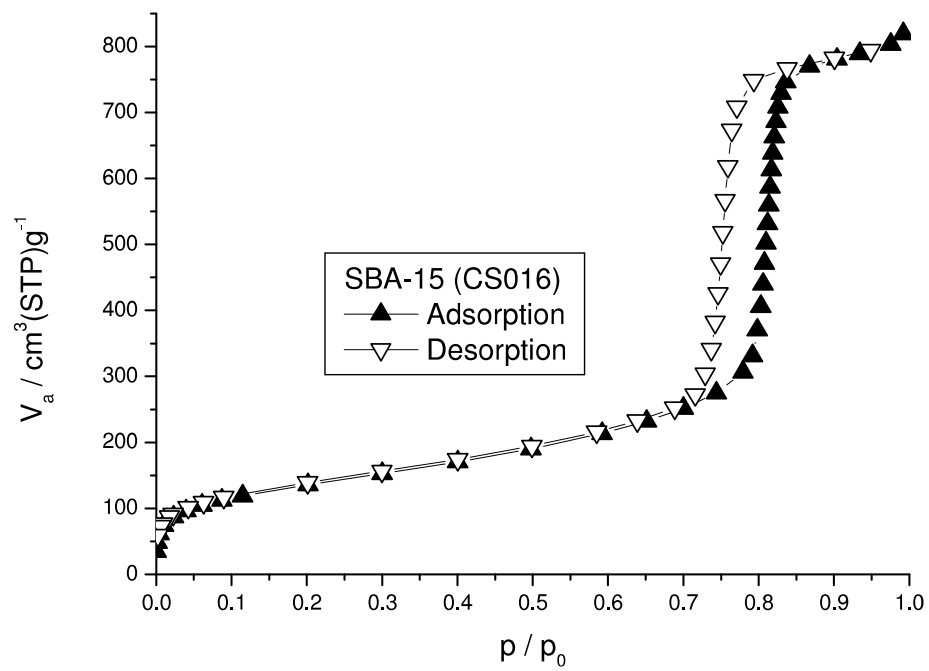


Abb. 62: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS0016).

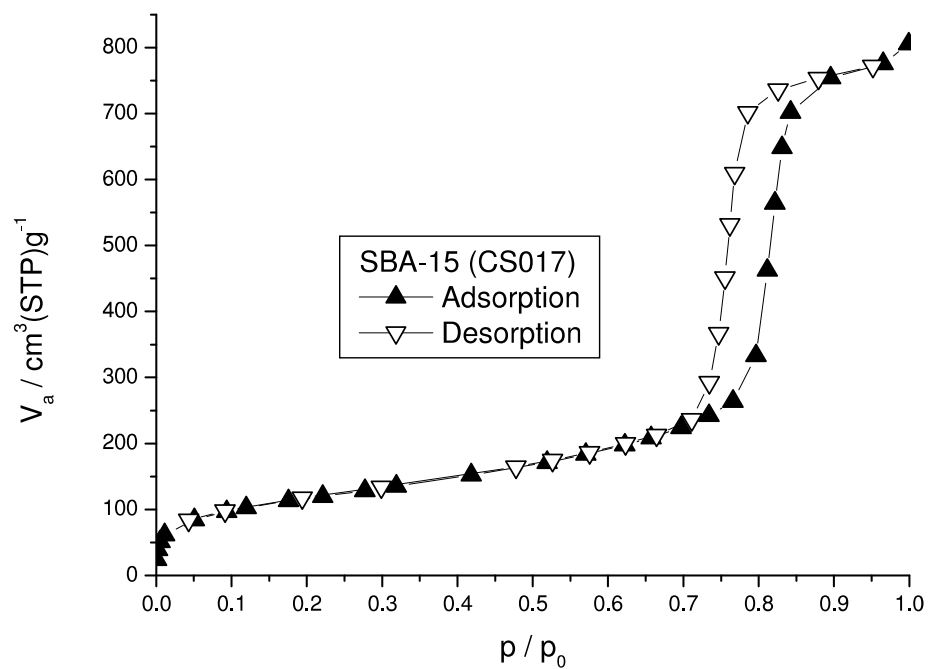


Abb. 63: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS0017).

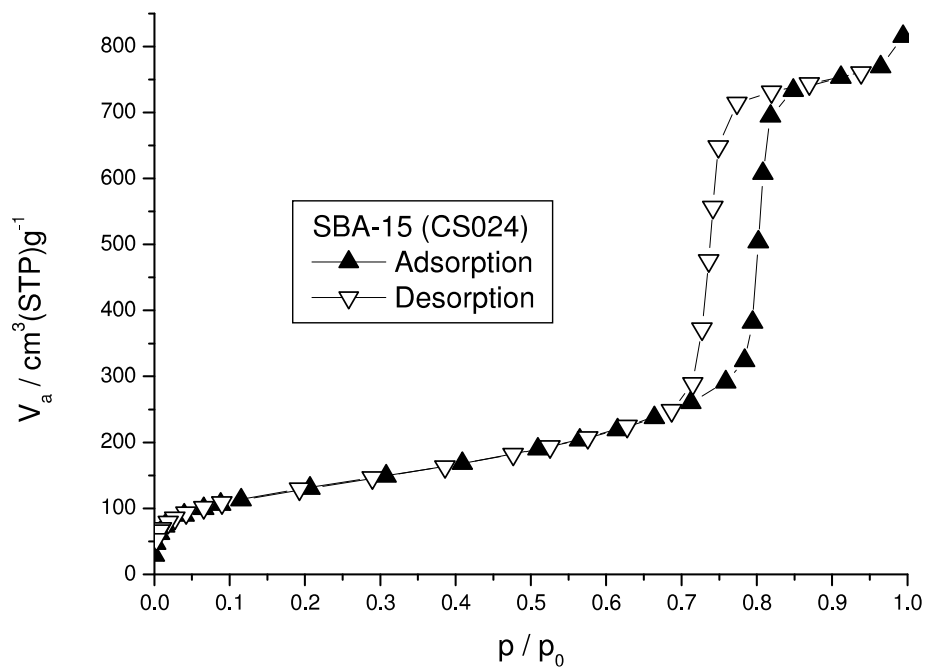


Abb. 64: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS0024).

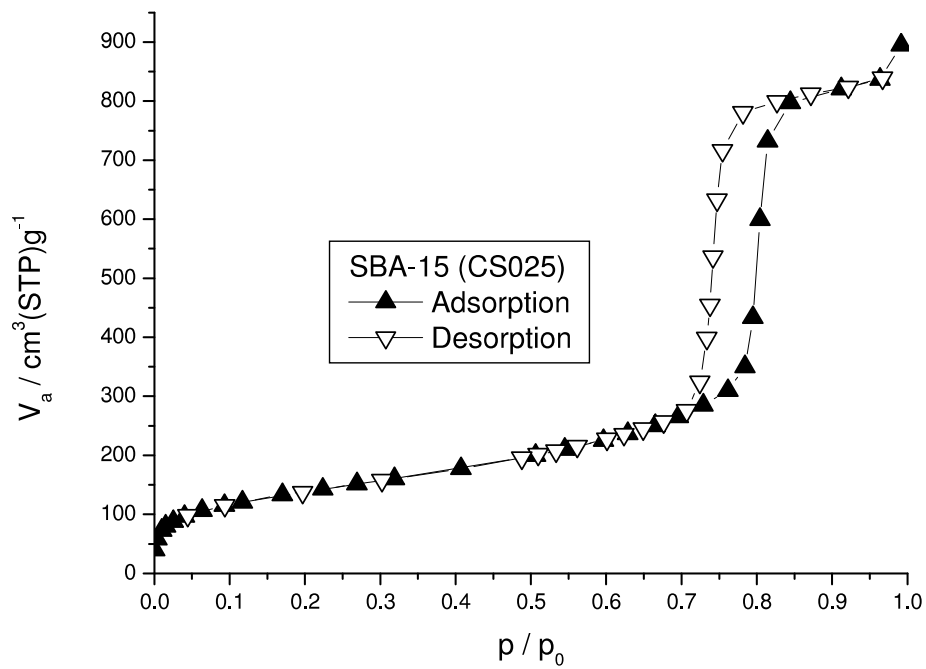


Abb. 65: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (CS0025).

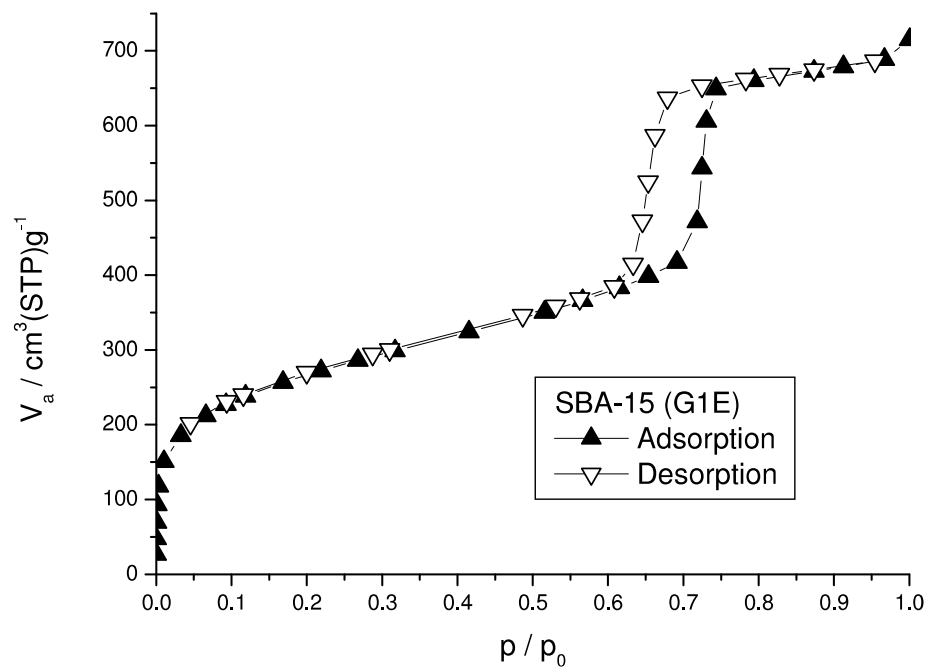


Abb. 66: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (G1E).

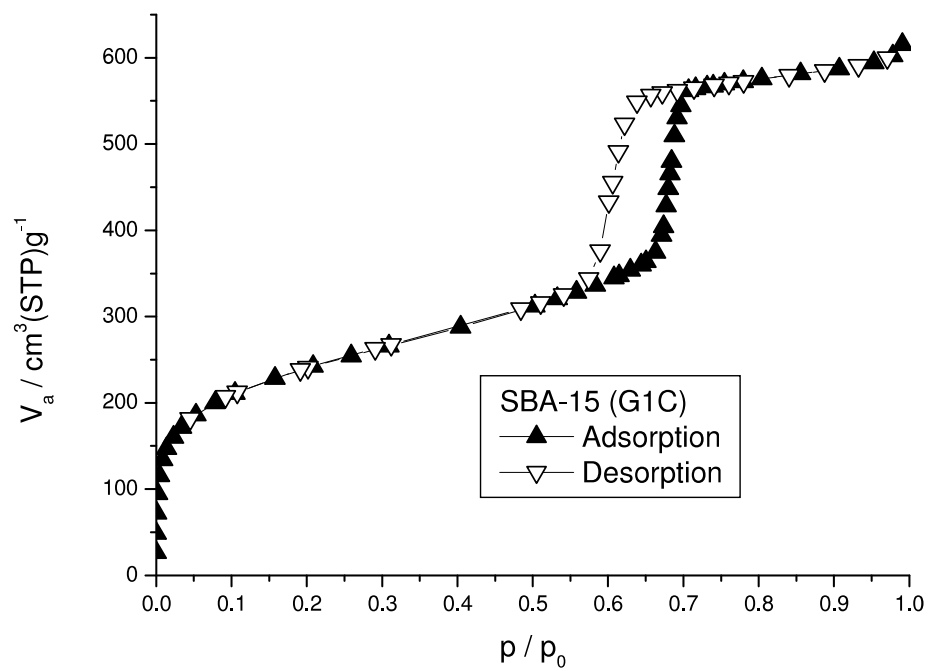


Abb. 67: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (G1C).

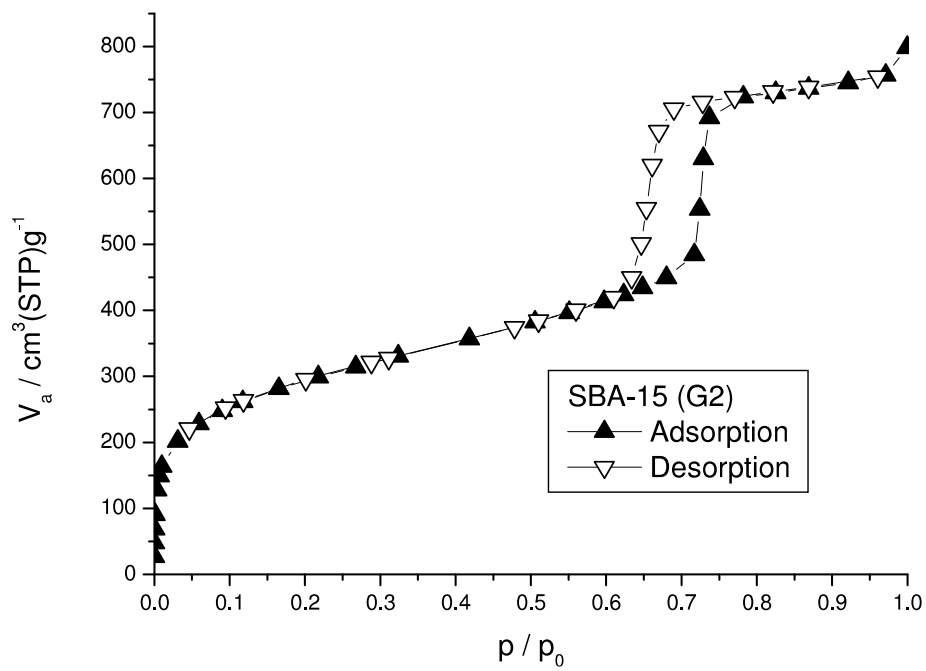


Abb. 68: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (G2).

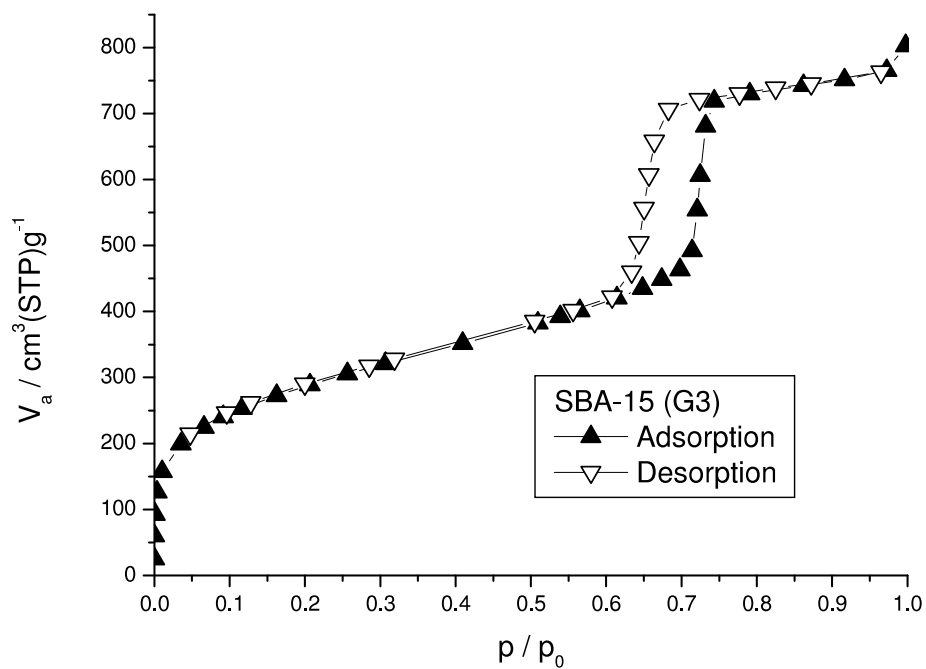


Abb. 69: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (G3).



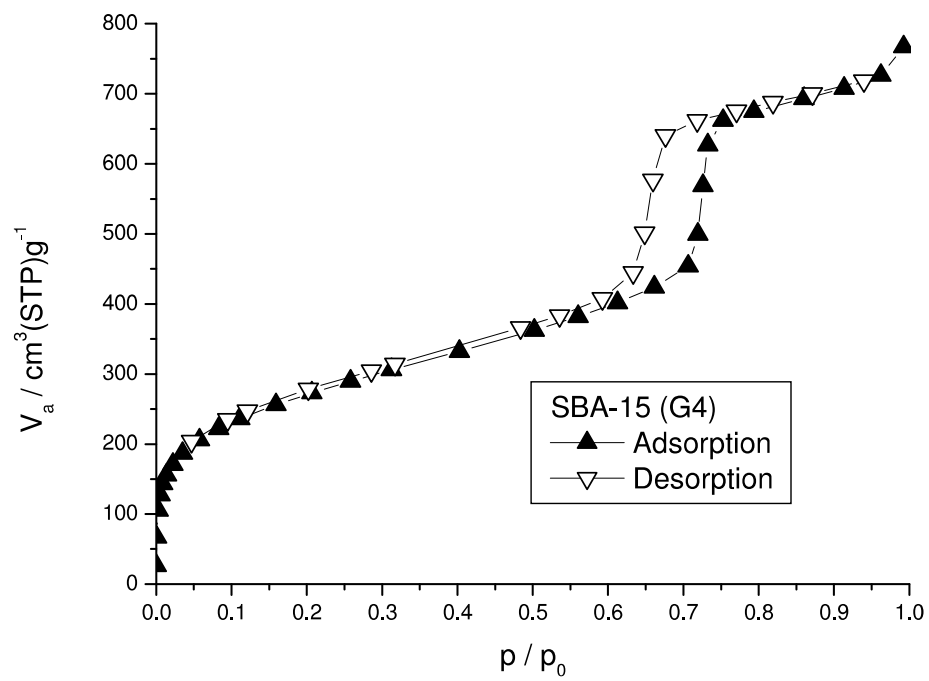


Abb. 70: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (G4).

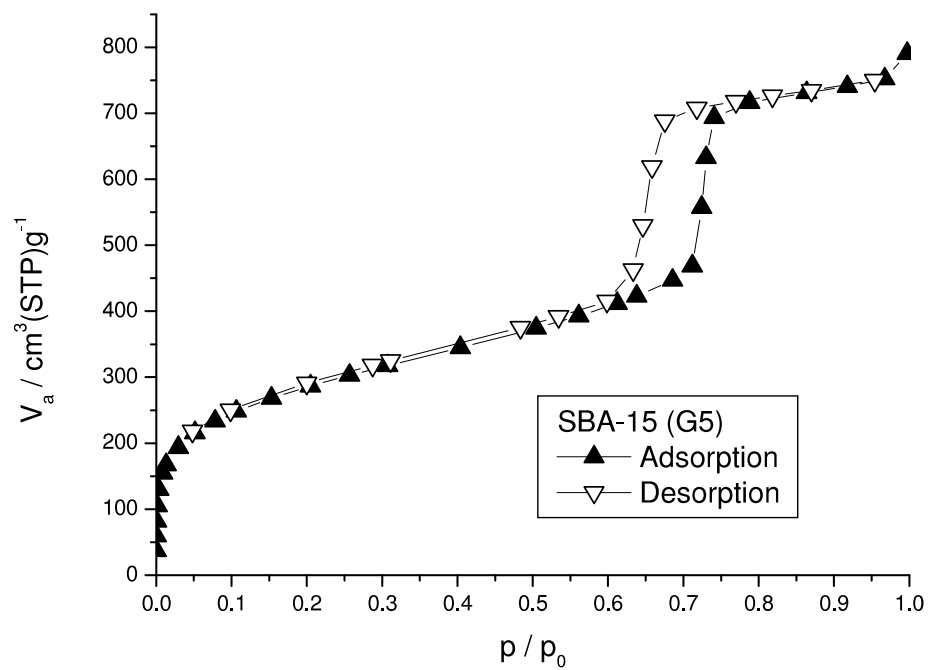


Abb. 71: Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Stickstoff) von SBA-15 (G5).

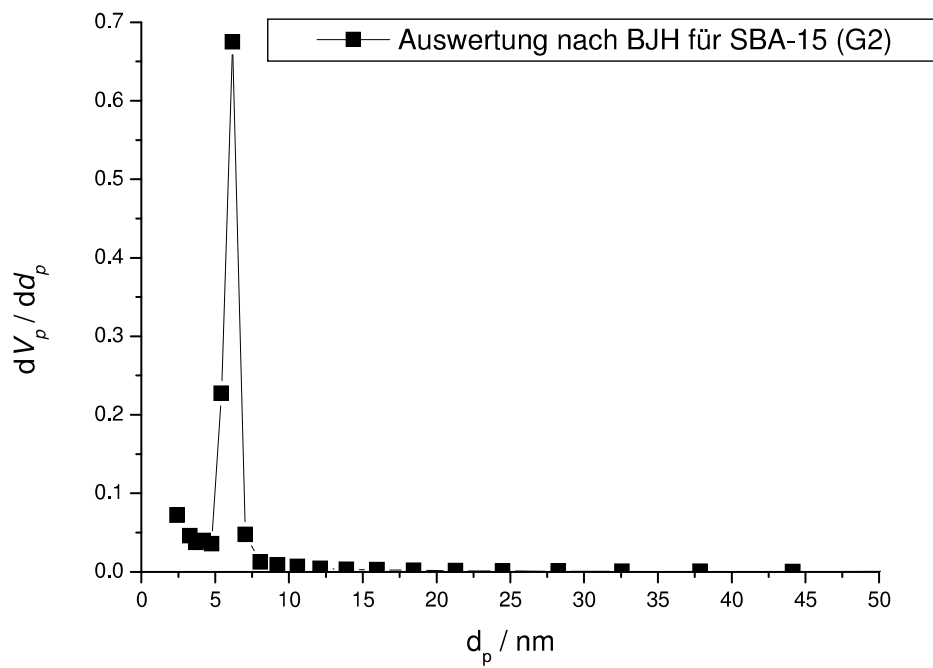


Abb. 72: Beispiel für eine Porendurchmesserverteilung nach BJH für SBA-15 (G2).

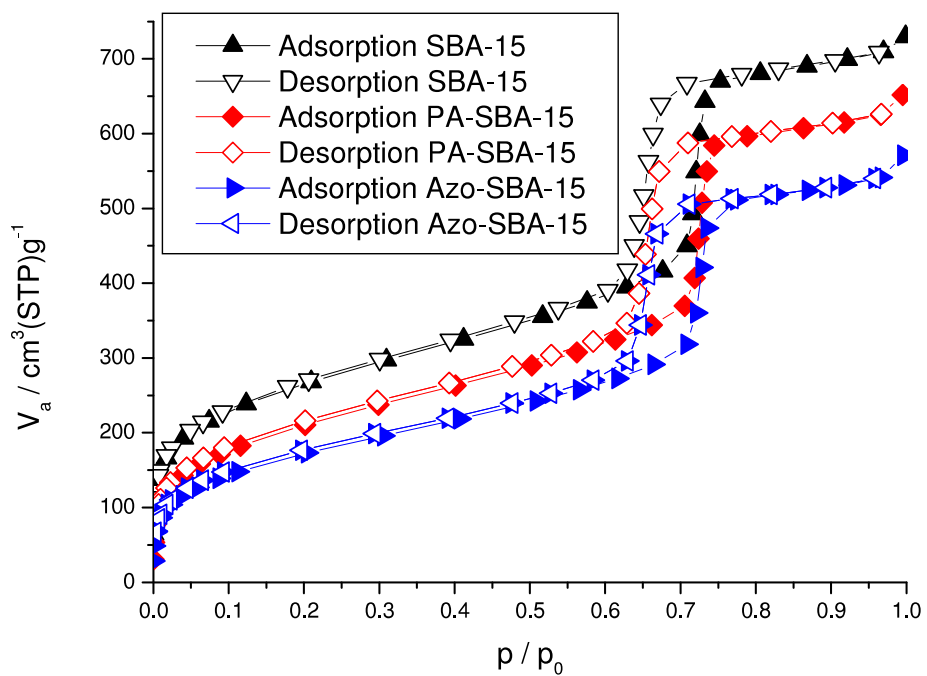


Abb. 73: Adsorptions- und Desorptionsisothermen (Stickstoff) von SBA-15 (CS008), daraus synthetisiertem PA-SBA-15 (CS021A) und wiederum daraus synthetisiertem Azo-SBA-15 (CS021AZ).

Durch die Funktionalisierung bleibt die Struktur des Materials erhalten. Lediglich die Zugänglichkeit der Poren verringert sich (siehe Abb. 73). Dadurch verringert sich auch die spezifische Oberfläche (siehe Tab. 19).

Edukt SBA-15	Durch- messer	a m <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> cm <sup>3</sup> /g	erste Stufe PA-SBA-15	a m <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> cm <sup>3</sup> /g	Produkt Azo-SBA-15	a m <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> cm <sup>3</sup> /g	F <sub>s</sub> nm <sup>2</sup>
CS001C	6 nm	970	1,1066	CS005	780	0,9632	CS005Z	723	0,9123	20,8
CS001C	6 nm	970	1,1066	CS006	857	1,0097	CS006Z	841	1,0201	139,7
CS002E	6 nm	1028	1,3079	CS012	709	0,8538	CS012Z	755	0,9186	39,2
CS002C	6 nm	975	1,1001	CS014	875	1,0537	CS014Z	859	1,0504	34,4
CS002E	6 nm	1028	1,3079	CS015	721	0,8169	CS015Z	738	0,9067	31,4
CS008	6 nm	910	1,1186	CS021A	744	1,0005	CS021AZ	631	0,8732	7,2
CS008	6 nm	910	1,1186	CS021C	941	1,3763	CS021CZ	591	1,0958	2,9
CS008	6 nm	910	1,1186	CS021E	536	0,8132	CS021EZ	248	0,4472	2,3
CS016	8 nm	475	1,2631	CS022A	446	1,2221	CS022AZ	477	1,3181	70,7
CS016	8 nm	475	1,2631	CS022B	431	1,1683	CS022BZ	422	1,1801	5,9
CS016	8 nm	475	1,2631	CS022C	422	1,1556	CS022CZ	414	1,1530	5,7
CS016	8 nm	475	1,2631	CS022D	429	1,1555	CS022DZ	407	1,1351	4,8
CS016	8 nm	475	1,2631	CS022E	392	1,0295	CS022EZ	363	0,9286	2,3

Tab. 19: Vergleich der spez. Oberfläche a und des Porenvolumens V<sub>p</sub> im Laufe der Funktionalisierung.

Die strukturelle Integrität des SBA-15 im Laufe der durchgeführten Funktionalisierung wurde außerdem mittels Röntgenbeugung untersucht und ergab die literaturbekannten Beugungsdiagramme (siehe Abb. 74).

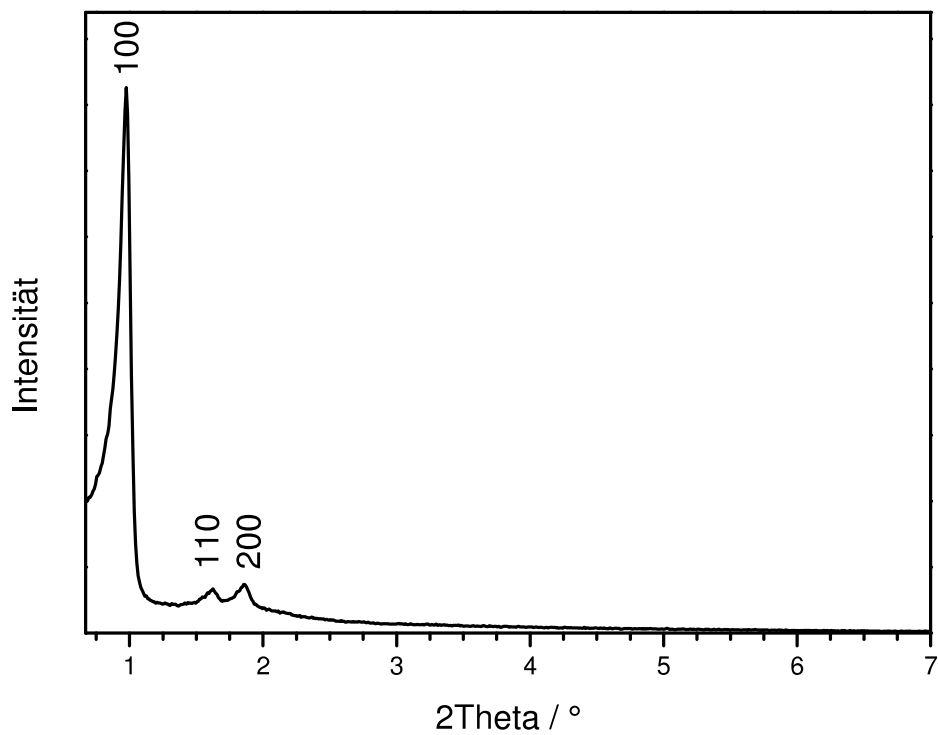


Abb. 74: Röntgenbeugungsdiagramm von SBA-15 (CS002E).

Die Struktur wurde durch die Funktionalisierung nicht beeinträchtigt (siehe Abb. 75).

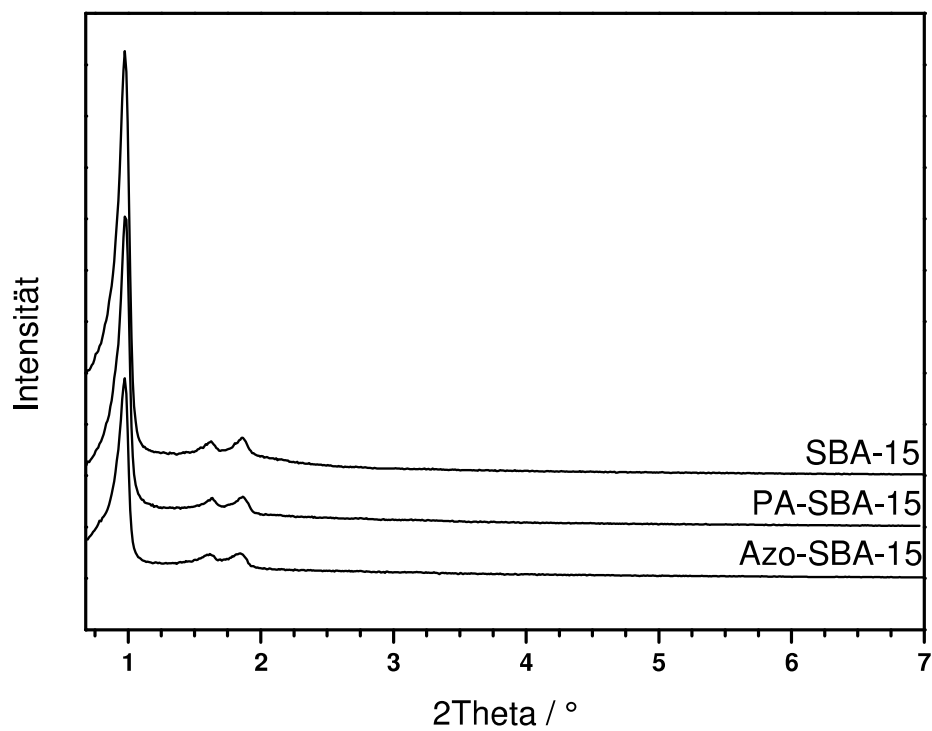


Abb. 75: Röntgenbeugungsdiagramme von SBA-15 (CS002), daraus synthetisiertem PA-SBA-15 (CS012) und wiederum daraus synthetisiertem Azo-SBA-15 (CS012Z).



## 7 Publikationen

### Vorträge

---

30.01.2008	Seminar SFB 677, CAU Kiel Progress Report Project C4
04.09.2008	MSE Congress, Nürnberg Materials Science and Engineering Congress
29.10.2008	Seminar SFB 677, CAU Kiel Progress Report Project C4
08.11.2011	Kolloquium des Instituts für Anorganische Chemie der CAU Kiel

### Poster

---

04.-06.03.2009	21. Deutsche Zeolith-Tagung (DZT), CAU Kiel
27.-29.05.2009	SFB 677-Tagung: Molecular Switches: Elementary Processes and Applications, Schloss Salza

### Zeitschriftenbeitrag

---

Jana Timm, Christian Stoltenberg, Jürgen Senker, Wolfgang Bensch

*Azobenzene-Functionalized SBA-15 Material for Application in Selective Separation*

*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, DOI: 10.1002/zaac.201300477